

Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten

**Volumen-, Oberflächen-
und Grenzflächeneigenschaften**

vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Akademischen Grades
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

von

Dipl.-Ing. Christoph Körber

aus Groß-Umstadt

Darmstadt 2010

D17

Stand: 02. Februar 2010

Referent: Apl. Prof. Dr. A. Klein

Korreferent: Prof. Dr. W. Ensinger

Tag der Einreichung: 23. November 2009

Tag der Disputation: 29. Januar 2010

FÜR DIE BESTE
EHEFRAU VON ALLEN

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
I. Grundlagen und Methodik	
2. Halbleiter und Defekte	5
2.1. Elektronische Eigenschaften	5
2.2. Dotierung	6
2.3. Thermodynamik und Kinetik von Punktdefekten	7
2.3.1. Kröger-Vink-Notation	7
2.3.2. Defektbildungsenthalpien	8
2.3.3. Dotiergrenzen	10
2.4. Diffusion	12
2.4.1. Atomistische Betrachtung der Diffusion	14
2.4.2. Gerichtete Diffusion	16
2.4.3. Weitere Aspekte der Diffusion	18
3. Halbleiteroberflächen und -grenzflächen	21
3.1. Oberflächenpotentiale	21
3.2. Dipole	22
3.3. Beschreibung von Halbleiter/Metall-Grenzflächen	23
3.3.1. Schottky-Modell	23
3.3.2. <i>Fermi-level pinning</i>	24
3.4. Oxidhalbleiter-basierte Gas-Sensoren	28
3.4.1. Funktionsprinzip	28
3.4.2. Wirkungsweise von Additiven	30
3.5. Sauerstoffaustausch von Gasphase und Oxid	33
4. Zinnoxid	35
4.1. Materialeigenschaften	35
4.1.1. Kristallstruktur	35
4.1.2. Intrinsische Defektstruktur und Dotierung	37

4.1.3.	Oberflächenstruktur	40
4.1.4.	Dünnschichtverfahren	42
5.	Experimentelle Methodik	49
5.1.	Magnetron-Kathodenzerstäubung	49
5.2.	Photoelektronenspektroskopie	57
5.2.1.	Bindungsenergie in Photoemissionsspektren	57
5.2.2.	Nomenklatur in Photoemissionsspektren	59
5.2.3.	Oberflächenempfindlichkeit	60
5.2.4.	Chemische Verschiebung	60
5.2.5.	Quantitative Oberflächen-Analyse	61
5.2.6.	Schichtdickenbestimmung	62
5.2.7.	Bestimmung von Bandanpassungen und Barrierenhöhen	63
5.3.	Elektrische Messmethoden	66
5.3.1.	Thermoelektrische Messungen	67
5.3.2.	Relaxationsexperimente	70
6.	Apparatives	77
6.1.	Oberflächenanalyse	77
6.2.	Probenpräparation	79
6.3.	Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie	81
6.4.	Optische Spektroskopie	83
6.5.	Röntgenstrukturanalyse	83
6.6.	Elektrische Relaxationsmessungen bei Normaldruck	83
6.7.	<i>In situ</i> Leitfähigkeits-Relaxations-Messungen	87
 II. Oberflächen- und Schichteigenschaften		
7.	Kathodenzerstäubte SnO₂ und SnO₂:Sb Dünnschichten	89
7.1.	Ausgangssituation	89
7.2.	Elektrische und optische Eigenschaften	91
7.3.	Struktur und Topographie	96
7.4.	Photoelektronenspektroskopie	101
7.4.1.	Durchgeführte Experimente	101
7.4.2.	Exemplarische Spektren	103
7.4.3.	Zusätzliche Komponente in O 1s Emission	107
7.4.4.	Zusammensetzung der Schichten	111
7.4.5.	Oberflächenpotentiale	113

7.4.6.	Hochdruck Photoelektronenspektroskopie	116
7.5.	Zusammenfassung und Diskussion	125
8.	Elektrische Relaxation von SnO₂ und SnO₂:Sb Dünnschichten	135
8.1.	Ausgangssituation	135
8.2.	Temperaturabhängigkeit	136
8.3.	Kinetik und Thermodynamik des Defektgleichgewichts	140
8.3.1.	Undotiertes SnO ₂	140
8.3.2.	SnO ₂ :Sb	146
8.4.	Oberflächenmodifikation von SnO ₂	154
8.4.1.	Aufheizen von SnO ₂ /In ₂ O ₃ in konstantem Sauerstoffdruck	156
8.4.2.	Relaxation von SnO ₂ /In ₂ O ₃	164
8.5.	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	168
9.	Oberflächen- und Volumeneigenschaften von SnO₂	175
9.1.	Bandverbiegung oder Flachbandfall?	175
9.2.	Sauerstoffaustausch von SnO ₂ mit Gasphase	176
9.2.1.	Einfluss der Oberflächenterminierung	178
9.2.2.	Einfluss des Fermi-niveaus	180
10.	SnO₂/Pt Grenzfläche	185
10.1.	Ausgangssituation	185
10.2.	Durchgeführte Experimente	187
10.2.1.	Grenzflächenexperiment	187
10.2.2.	<i>In situ</i> Tempern der SnO ₂ /Pt Grenzfläche	188
10.2.3.	Elektrische Messungen	188
10.2.4.	Hochdruck-PES an der SnO ₂ /Pt Grenzfläche	189
10.3.	Ausbildung der Grenzfläche	189
10.4.	<i>In situ</i> Tempern der Grenzfläche	194
10.5.	Elektrische Eigenschaften des SnO ₂ /Pt Kontakts	199
10.6.	Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie	203
10.6.1.	Chemische Veränderungen an der SnO ₂ /Pt Grenzfläche . .	205
10.6.2.	Änderung der Barrierenhöhe	210
10.7.	Diskussion	212
10.8.	Zusammenfassung	223
11.	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	227
Literaturverzeichnis		I

Abbildungsverzeichnis	XXI
Danke	XXV
Lebenslauf	XXVII
Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	XXIX
Eidstattliche Erklärung	XXXIII

1. Einleitung

Transparente leitfähige Oxide (engl. *transparent conducting oxides*, TCOs) werden unter anderem als Kontaktmaterialien für Dünnschichtsolarzellen, Leuchtdioden und Flachbildschirme eingesetzt [1–5]. Darüber hinaus werden TCOs als funktionelle Materialien in Gassensoren [6–8] sowie für transparente Wärmedämmschichten [2, 9, 10] verwendet. Mit dem kommerziellen Erfolg der Dünnschichtphotovoltaik und dem vielversprechenden Einsatz weißer organischer Leuchtdioden als hocheffiziente Beleuchtungselemente gewinnen TCOs zunehmend an Bedeutung. Im Hinblick auf den weltweiten Energiebedarf und dem endlichen Angebot an konventionellen Energieträgern wie Kohle, Erdöl oder Atomkraft ist zu erwarten, dass die Bedeutung von alternativen Energiequellen und Konzepten zur Energieverbrauchsminimierung noch weiter zunehmen wird. TCOs liefern hierzu einen entscheidenden Beitrag und besitzen daher ein technologisch und wissenschaftlich immens hohes Potential.

Ein primäres Auswahlkriterium für den Einsatz von TCOs ist neben der optischen Transparenz die elektrische Leitfähigkeit. Diese kann durch den gezielten Einbau von Defekten maßgeblich beeinflusst werden. Die optischen und elektrischen Eigenschaften von TCOs sind vergleichsweise gut bekannt. Wesentlich für die Funktion, insbesondere für (opto)elektronische Anwendungen wie Solarzellen und Leuchtdioden, aber auch Gassensoren, sind darüber hinaus die Oberflächen und Grenzflächen der TCOs. Zu dieser Thematik existieren bis dato kaum Informationen, da eine Charakterisierung kontaminationsfreier Ober- bzw. Grenzflächen, wie sie auch in realen Bauteilen zum Einsatz kommen, nur unter hohem technologischem Aufwand unter Ultrahochvakuum-Bedingungen erfolgen kann. Diesbezüglich wurden im Fachgebiet Oberflächenforschung der Technischen Universität Darmstadt (TUD) bereits Untersuchungen an Zinkoxid (ZnO) und Aluminium-dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) [11], sowie Indiumoxid (In_2O_3) und Zinn-dotiertem Indiumoxid (engl. *indium tin oxide*, ITO) [12] durchgeführt, die zum Teil noch andauern.

Die beiden genannten Oxidmaterialien stellen zusammen mit Zinnoxid (SnO_2) die wichtigsten Vertreter der TCOs dar, welche die technologische Anwendung dominieren. Eine Dotierung von SnO_2 zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit

erfolgt vorwiegend durch Fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) oder Antimon ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$). Im Vergleich zu ZnO besitzt SnO_2 eine deutlich höhere chemische und thermische Stabilität [13], was es z.B. für den Einsatz in CdTe -Dünnschichtsolarzellen attraktiv macht [14–17], bei denen hohe Substrattemperaturen bei der Abscheidung der Absorberschicht erforderlich sind. Ein weiterer Vorteil von SnO_2 gegenüber dem zweiten „Hauptkonkurrenten“ In_2O_3 ist der gegenüber Indium wesentlich günstigere Preis von Zinn. Ein großer Nachteil von $\text{SnO}_2\text{:F}$, das als hochleitfähige Form von SnO_2 hauptsächlich Verwendung findet, ist dessen vergleichsweise hohe Rauigkeit. Für manche Anwendungen, wie z.B. organische Leuchtdioden oder Displays, für die glatte Oberflächen zur Vermeidung von Spannungsüberhöhungen am TCO/Halbleiter-Kontakt essentiell sind, sind zur Zeit verfügbare Schichten aus $\text{SnO}_2\text{:F}$ daher nicht geeignet. Darüber hinaus sind Defektmechanismen, welche die Dotierung in SnO_2 begrenzen praktisch nicht untersucht.

Als Methode für die großtechnische Herstellung von Dünnschichtmaterialien wie ZnO:Al bzw. ITO hat sich die Magnetron-Kathodenzerstäubung etabliert. Aufgrund der Anwendungsnähe und der vergleichsweise einfachen Implementierung in eine bestehende Ultrahochvakuum-Präparations- und Analyseeinheit (*Integriertes System*) wurde in der vorliegenden Arbeit auf diese Methode bei der Herstellung der TCO-Schichten zurückgegriffen.

Zur Untersuchung der Oberflächen- und Grenzflächen-, sowie Volumeneigenschaften verschiedener TCOs wurde ein Verbundprojekt der Technischen Universität Darmstadt mit der Northwestern University (NU) in Evanston (USA) ins Leben gerufen. Die Vernetzung erfolgte dabei über das Materials World Network Programm, wobei die Finanzierung seitens der TUD über die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), seitens der NU durch die National Science Foundation (NSF), sicher gestellt wurde. Ziel des Projektes war zum ersten Mal die systematische *in situ* Untersuchung der Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften dünner TCO-Schichten und deren Korrelation mit der Volumen-Defektstruktur. Das Fachgebiet Oberflächenforschung der TUD bietet diesbezüglich eine umfassende Expertise im Hinblick auf die *in situ* Präparation und Charakterisierung von Halbleiterober- und -grenzflächen. Demgegenüber verfügt der Projektpartner an der NU über große Erfahrung in der Untersuchung von Volumeneigenschaften (Defektchemie) von Oxidmaterialien. Seitens der TUD wurde die Untersuchung von undotierten und dotierten SnO_2 Schichten als Materialsystem der Wahl verfolgt. Im Zuge der Kooperation zwischen TUD und NU wurden die elektronischen Volumeneigenschaften von undotierten und dotierten SnO_2 Schichten während zweier mehrmonatiger

Forschungsaufenthalte an der NU untersucht. Die Herstellung und Untersuchung der Ober- und Grenzflächeneigenschaften der Schichten erfolgten an der TUD. Das hierbei gewonnene grundlegende Verständnis bezüglich der Zusammenhänge zwischen Oberflächen- und Volumeneigenschaften von SnO_2 eröffnet die Möglichkeit der systematischen Optimierung von realen Bauteilen und hat somit einen hohen Anwendungsbezug. Darüber hinaus wurden neue Fragestellungen im Laufe der Arbeit aufgeworfen, die gute Ansatzpunkte für weiterführende Arbeiten bieten.

Zum ersten mal wurde für Zinnoxid so detailliert das Wechselspiel von Oberflächen- und Volumeneigenschaften untersucht. Dabei wurden neue fundamentale Erkenntnisse bezüglich des Sauerstoffeinbaus in Zinnoxid aus der Gasatmosphäre gefunden, der sowohl von der Terminierung der Oberfläche, wahrscheinlich aber auch von der Lage des Fermi-niveaus, abhängt. Im Gegensatz zu ITO und ZnO:Al werden in dotiertem SnO_2 keine intrinsischen kompensierenden Defekte („Killer-Defekte“) beobachtet. Durch die Kombination von volumen- und oberflächenempfindlichen Methoden wurde eine Bandverbiegung an oxidierten Oberflächen von Sb-dotiertem SnO_2 eindeutig nachgewiesen. Die für SnO_2 basierte chemische Gassensoren (Taguchi-Sensoren) bedeutende Grenzfläche SnO_2/Pt wurde mittels Photoemission untersucht. Hierdurch konnte zum ersten mal ein elektronischer Sensibilisierungs-Effekt von Pt auf SnO_2 festgestellt werden.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Teile: Im ersten Teil werden die materialwissenschaftlichen Grundlagen der Ober-, Grenzflächen- sowie Volumeneigenschaften der untersuchten TCO Schichten behandelt. Außerdem erfolgt eine Beschreibung der apparativen und experimentellen Aspekte der Arbeit. Im zweiten Teil werden die eigentlichen Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Zu Beginn der entsprechenden Kapitel wird jeweils ein Überblick über den Stand des Wissens bezüglich der in den Kapiteln adressierten Fragestellungen geliefert. Am Ende der Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst und, zum Teil im Zusammenhang mit vorangegangenen Ergebnissen, diskutiert. Als Themenschwerpunkte werden die Oberflächen- und Volumeneigenschaften von undotierten und Sb-dotierten SnO_2 Schichten, hergestellt über Magnetron-Kathodenzerstäubung, untersucht. Der zweite Themenkomplex behandelt die Charakterisierung der SnO_2/Pt Grenzfläche.

Teil I.

Grundlagen und Methodik

2. Halbleiter und Defekte

2.1. Elektronische Eigenschaften

Die Besetzung elektronischer Zustände innerhalb der Energiebänder eines Festkörpers ist entscheidend für dessen elektronische Eigenschaften. Voll besetzte Bänder aber auch vollkommen leere Bänder tragen nicht zum Stromtransport bei. Der Grund hierfür ist, dass für den Transport von Ladungsträgern freie elektronische Zustände existieren müssen, in die diese streuen können. Die Besetzungswahrscheinlichkeit elektronischer Zustände in Festkörpern wird mit Hilfe der Fermi-Verteilungsfunktion beschrieben [18]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{E-E_F/k_B T}} \quad (2.1)$$

Die Ladungsträgerkonzentration von Elektronen (n) und Löchern (p) kann mit Hilfe der Fermi-Verteilungsfunktion wie folgt berechnet werden:

$$n = \int_{E_{LBM}}^{\infty} N_{LB}(E) f(E) dE \quad p = \int_{-\infty}^{E_{VBM}} N_{VB}(E) (1 - f(E)) dE \quad (2.2)$$

Hierbei stehen E_{LBM} und E_{VBM} für die Energie des Leitungsbandminimums (LBM) bzw. Valenzbandmaximums (VBM). N_{LB} und N_{VB} stehen für die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband.

Für einen nicht entarteten Halbleiter, bei dem die Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Leitungsband- bzw. Valenzbandkante mehr als $\sim 3k_B T$ beträgt, kann die Fermi-Verteilungsfunktion $f(E)$ durch eine Boltzmann-Verteilung angenähert werden. Damit ergibt sich für die Ladungsträgerkonzentration von nicht-entarteten Halbleitern:

$$n \approx N_{LB} \cdot e^{-(E_{LB}-E_F)/k_B T} \quad p \approx N_{VB} \cdot e^{-(E_F-E_{VB})/k_B T} \quad (2.3)$$

wobei N_{LB} , N_{VB} gegeben sind durch:

$$N_{VB, LB} = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_{h,e}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.4)$$

mit m_e^* und m_h^* als die effektiven Massen der Elektronen bzw. Löcher.

Im Falle von entarteten Halbleitern ist die Näherung der Fermi-Verteilungsfunktion nicht zulässig. Dann muss Gleichung 2.2 unter Berücksichtigung der Bandstruktur des Halbleiters numerisch berechnet werden.

Die Ladungsträgerkonzentration n bzw. p , welche direkt von der Lage des Fermi-niveaus im Halbleiter abhängt, bestimmt zusammen mit der Ladungsträgerbeweglichkeit μ die elektrische Leitfähigkeit eines Materials nach:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu_e + p \cdot q \cdot \mu_h \quad (2.5)$$

mit der Ladung q als Proportionalitätskonstanten. Gleichung 2.5 gilt im übrigen auch für den Stromtransport über Ionenleitung. Bei gemischt-leitenden Materialien addieren sich die verschiedenen Leitfähigkeitsbeiträge zu einer Gesamtleitfähigkeit. Bei vielen Materialien dominiert jedoch ein Leitungsprozess.

2.2. Dotierung

Für die Anwendung in (opto-)elektronischen Bauteilen reicht die intrinsische Ladungsträgerkonzentration von Halbleitern in der Regel nicht aus. Durch eine Dotierung des Halbleiters werden zusätzliche Defekte in das Kristallgitter eingebracht, wodurch sich eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration erzielen lässt. Ein klassisches Beispiel ist die Dotierung des Elementhalbleiters Silizium, der über eine 4-wertige Matrix verfügt. Durch Dotierung mit einem 3-wertigen Element (z.B. Bor) werden Si-Plätze teilweise durch 3-wertige Atome ersetzt. Dadurch werden zusätzliche Elektronenleerstellen (Löcher) geschaffen (p-Dotierung). Diese zusätzlichen Zustände werden als Akzeptor-Zustände bezeichnet. Entsprechend wird durch die Dotierung mit einem 5-wertigen Element (z.B. Phosphor) die Anzahl von Elektronen im Kristall erhöht (n-Dotierung). Die dabei entstehenden Zustände heißen Donator-Zustände. Die durch die Dotierung zusätzlich eingebrachten Ladungsträger sind in der Regel nur schwach an ihre Atome gebunden und können leicht an das Wirtsgitter abgegeben werden.

Die Position des Fermi-niveaus wird durch die Ladungsneutralität im Inneren eines Festkörpers bestimmt, die im Allgemeinen wie folgt angegeben wird:

$$n + \sum_i N_{A,i}^- = p + \sum_i N_{D,i}^+ \quad (2.6)$$

Hierbei stehen N_A^- für die Konzentration mit Elektronen besetzter negativ geladener Akzeptoren und N_D^+ für die Konzentration unbesetzter positiver Donatoren. Durch eine n-Dotierung wird das Fermi-niveau in Richtung des Leitungsbandminimum, durch eine p-Dotierung in Richtung des Valenzbandmaximum, verschoben. Dadurch verändert sich die Konzentration freier Ladungsträger im Halbleiter.

2.3. Thermodynamik und Kinetik von Punktdefekten

Die Thermodynamik und Kinetik von Punktdefekten ist essentiell für das Verständnis der elektronischen und elektrischen Eigenschaften von halbleitenden Materialien. Neben extrinsischen Defekten (vorsätzliche Dotierung) spielen, gerade bei Verbindungshalbleitern wie transparenten leitfähigen Oxiden, auch intrinsische Defekte eine bedeutende Rolle. In diesem Abschnitt werden einige grundlegenden Aspekte bezüglich der Thermodynamik und Kinetik von Punktdefekten eingeführt. Für tiefergehende Informationen sei auf die einschlägige Literatur, z.B. die Bücher von Maier [19], Barsoum [20], sowie Schmalzried [21], verwiesen.

2.3.1. Kröger-Vink-Notation

Die Zuordnung von Defekten erfolgt üblicherweise in der sogenannten Kröger-Vink-Notation [19]. Diese hat die allgemeine Form $\text{Hauptsymbol}_{\text{Platz}}^{\text{rel.Ladung}}$. Das Hauptsymbol bezeichnet das chemische Element, wobei eine Leerstelle durch V (engl. *vacancy*) symbolisiert wird. Der untere Index gibt den (regulären) Gitterplatz an, Zwischengitterplätze werden durch 'i' (engl. *interstitial*) gekennzeichnet. Der obere Index steht für die Ladung des Defekts bezogen auf die Ladung des regulären Gitterplatzes. Hierbei wird eine positive Ladung durch '•', eine negative durch '′', dargestellt. Neutrale Defekte werden mit 'x' symbolisiert, wobei der obere Index auch gelegentlich weggelassen wird. Ein reguläres Element auf einem regulären Gitterplatz trägt keine Ladung in der Kröger-Vink-Notation. Zum besseren Verständnis sollen im Folgenden einige Defekte am Beispiel von SnO_2 in der Kröger-Vink-Notation genannt werden:

- $\text{Sn}_{\text{Sn}}^{\times}$ bezeichnet ein Zinn (Ion) auf einem Zinn-Gitterplatz. Ob das kovalente oder ionische Modell zur Beschreibung der chemischen Bindung im Festkörper verwendet wird, spielt keine Rolle.
- $\text{Sn}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ bezeichnet ein 4-fach positiv geladenes Sn-Kation auf einem Zwischen-gitterplatz.
- $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ bezeichnet eine 2-fach positiv geladene Sauerstoffleerstelle (formal bindet Sauerstoff im Kristallgitter zwei Elektronen, die nun zusammen mit dem Sauerstoff fehlen).
- O_i'' bezeichnet ein Sauerstoff-Anion auf einem Zwischengitterplatz.
- $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ bezeichnet ein Sauerstoff-Anion auf einem regulären Sauerstoff-Platz.
- $\text{V}_{\text{Sn}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ bezeichnet eine 4-fach negativ geladene Zinn-Leerstelle.
- $\text{Sb}_{\text{Sn}}^{\bullet}$ bezeichnet ein einfach positiv geladenes Antimon-Fremdatom auf einem regulären Zinn-Gitterplatz (5-wertiges Element auf 4-wertigem Gitterplatz).

Welchen Ladungszustand Defekte in einem Festkörper tatsächlich einnehmen hängt von der Lage des Defektniveaus und der Fermienergie ab. Befindet sich das Fermi-niveau oberhalb des Defektniveaus eines Donator-Defekts, so ist dieser mit Elektro-nen besetzt und damit elektrisch neutral. Sobald das Fermi-niveau unterhalb des Donator-Defektniveaus zu liegen kommt, ist der Donator unbesetzt und damit po-sitiv geladen. Entsprechend ist ein unbesetzter Akzeptor-Defekt elektrisch neutral und im besetzten Zustand bei höherer Fermienergie im Vergleich zum Defektniveau negativ geladen.

2.3.2. Defektbildungsenthalpien

Die Bildungsenthalpie von Punktdefekten wird im Allgemeinen von den chemischen Potentialen μ der Komponenten und dem Fermi-niveau E_F (strenggenommen vom elektrochemischen Potential η) bestimmt. Das chemische Potential μ_k der Spezies k hängt gemäß [22]:

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln p_k \quad (2.7)$$

von der Temperatur T und dem Partialdruck p_k ab. μ_k^0 bezeichnet dabei das che-mische Potential der Spezies k bei Standardbedingungen. In der Regel werden Raumtemperatur (298,15 K) und 1 bar Druck als Standardbedingungen angese-hen. In Abbildung 2.1 ist die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von

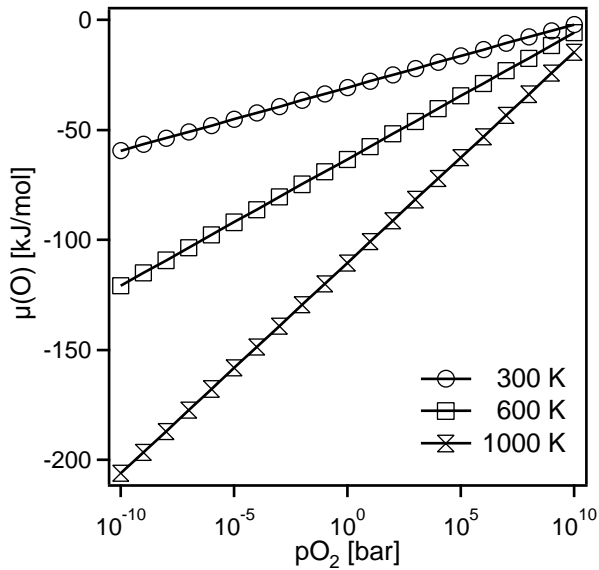


Abbildung 2.1: Abhängigkeit des chemischen Potentials von Sauerstoff $\mu(\text{O})$ vom Sauerstoffpartialdruck $p\text{O}_2$ für verschiedene Temperaturen.

Sauerstoff in Abhängigkeit des Drucks für verschiedene Temperaturen dargestellt. Zur Berechnung des chemischen Potentials des Sauerstoffs wurden die molaren freien Standardbildungsenthalpien von $\text{O}_2(\text{g})$ aus [19] verwendet. Mit steigender Temperatur verringert sich das chemische Potential des Sauerstoffs deutlich, d.h. bei gleichem Sauerstoffpartialdruck wirken höhere Temperaturen reduzierender als niedrigere Temperaturen.

Die Bildungsenthalpie $\Delta H_f^{(\text{D},q)}$ eines Defekts D mit der Ladung q in einem Wirtskristall W lässt sich wie folgt beschreiben [23]:

$$\Delta H_f^{(\text{D},q)} = E_W^{\text{def}} - E_W^{\text{perf}} + n_D(\mu_D - \mu_W) + \frac{q}{e}(E_F - E_D) \quad (2.8)$$

wobei $E_W^{\text{def}} - E_W^{\text{perf}}$ für den Unterschied der Gesamtenergie zwischen dem perfekten, ungestörten und dem gestörten Festkörper mit Defekt steht. Dieser Term beschreibt also die Energie, die nötig ist, um einen ungeladenen Defekt in den Festkörper einzubringen. Ein formales Bild hierfür wäre das Brechen von kovalenten Bindungen durch das Entfernen eines Atoms aus dem Kristallgitter. μ_D und μ_W stehen für das chemische Potential des Defekts und des Wirts, n_D für die Anzahl von Defekten. Für TCOs hat das chemische Potential von Sauerstoff eine große Bedeutung. Dieses wird durch die Bedingungen während der Herstellung (Druck, Temperatur) vorgegeben. Im Falle eines geladenen Defekts, kommt ein zusätzlicher Energieterm hinzu. In Abbildung 2.2 ist dies für einen Donator-Defekt schematisch dargestellt. Je nach relativer Lage von Defektniveau E_D und E_F kann beispielsweise die Bildungsenthalpie des geladenen Defekts durch Abgabe von Ladungen an den Fermi-See des Halbleiters verringert werden. Die Steigung von $\Delta H_f^{(\text{D},q)}$ gegen E_F

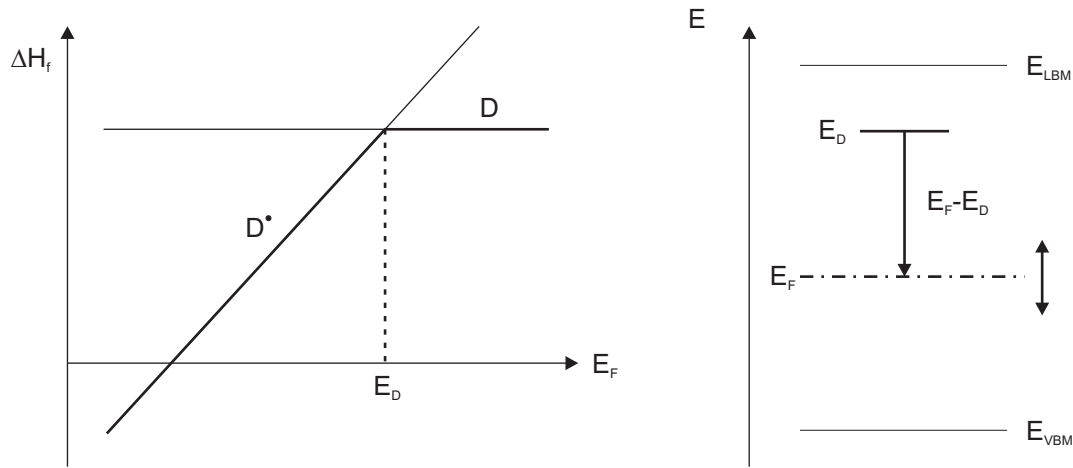


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des Verlaufs der Bildungsenthalpie ΔH_f eines Donator-Defekts D in Abhängigkeit der Fermienergie E_F . Je nach Fermienergie ist der Defekt ionisiert (positiv geladen) oder besetzt (neutral). Die Bildungsenthalpie des neutralen Defekts hängt dann nicht mehr von der Fermienergie ab. Nebenstehend ist das zugehörige Energiediagramm des Halbleiters mit Defektniveau E_D schematisch dargestellt.

ist hierbei proportional zur Ladung des Defekts. Sobald das Fermienergielevel oberhalb des Defektniveaus zu liegen kommt, wird dieses besetzt, und somit neutral. Die Bildungsenthalpie des Defekts ist dann nicht mehr von der Fermienergie abhängig.

Die Ionisation des Donator-Defekts führt zu einer Anhebung des Fermienergielevels. Je mehr Donatoren in den Halbleiter eingebracht werden, desto höher steigt das Fermienergielevel, bis eine Ionisation der Donatoren nicht mehr stattfindet ($E_F = E_D$). Das Einbringen zusätzlicher Donatoren führt dann zu keiner weiteren Erhöhung des Fermienergielevels und der freien Elektronenkonzentration. Eine entsprechende Betrachtung gilt auch für p-leitende Halbleiter und Akzeptor-Niveaus.

2.3.3. Dotierergrenzen

Für dotierte Halbleiter verkompliziert sich das in Abschnitt 2.3.2 für undotierte Halbleiter beschriebene Bild etwas, da hier extrinsische Defektniveaus und intrinsische kompensierenden Defekte eine Rolle spielen können. Das *pinning* Niveau ergibt sich dann aus einem Wechselspiel verschiedener intrinsischer und extrinsischer Defekte [23].

Eines der am besten untersuchten TCOs ist ZnO, für das durch die Dotierung mit Al hohe elektrische Leitfähigkeiten erzielt werden können [24]. In Abbildung 2.3

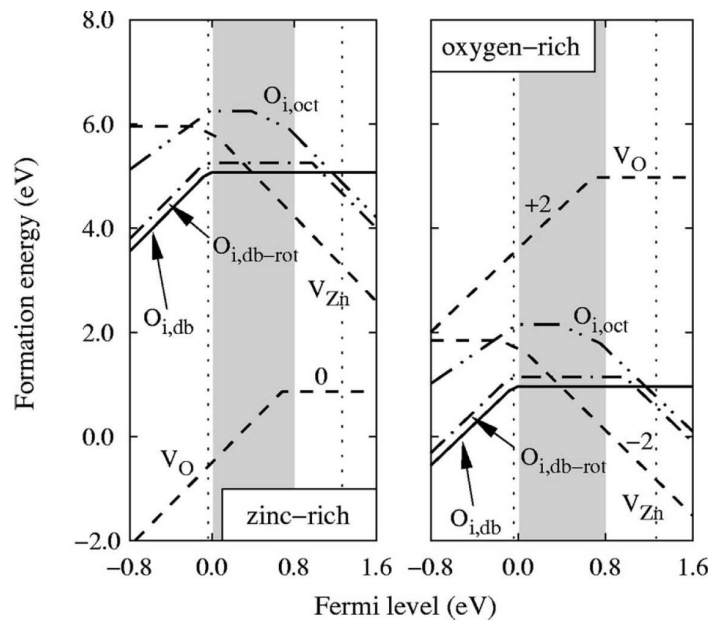


Abbildung 2.3.: Berechnete Bildungsenthalpien verschiedener Defekte in ZnO in Abhängigkeit der Fermi-niveau-Position nach Erhart et al. [25]. Die Berechnungen gelten für stark reduzierende (links) und stark oxidierende (rechts) Bedingungen.

sind die Bildungsenthalpien verschiedener Defekte in ZnO in Abhängigkeit des Fermi-niveaus unter stark reduzierenden (*zinc-rich*) und stark oxidierenden (*oxygen-rich*) Bedingungen dargestellt. Für die Donator-Störstelle V_O wird in der geladenen Form, wie im vorigen Kapitel bereits gezeigt, eine Abnahme der Bildungsenthalpie mit sinkendem Fermi-niveau beobachtet. Akzeptor-Störstellen wie z.B. V_{Zn} zeigen einen entgegengesetzten Verlauf. In Abbildung 2.3 wird der Einfluss des chemischen Potentials des Sauerstoffs deutlich (vgl. Gleichung 2.8). Unter reduzierenden Bedingungen ist in ZnO die Bildung von V_O begünstigt, während unter oxidierenden Bedingungen eine wesentlich höhere Bildungsenthalpie vorliegt. Umgekehrt verhält es sich für Akzeptor-Defekte (z.B. V_{Zn}). Der Unterschied zwischen dem Verlauf der Defektbildungsenthalpien beider Diagramme entspricht gerade der Bildungsenthalpie von ZnO (Stabilitätsbereich von ZnO darf nicht unterschritten werden).

Durch gezieltes Dotieren von ZnO mit Al kann das Fermi-niveau angehoben werden. Jedoch wird ab einem bestimmten Punkt die Bildung von Akzeptor-Defekten erfolgen, da deren Bildungsenthalpie mit steigender Fermi-energie abnimmt. Sobald die Bildungsenthalpie dieser kompensierenden Defekte negativ wird ist eine weitere Erhöhung der Fermi-energie durch zusätzliche Dotanden nicht mehr möglich. Im Falle von dotiertem ZnO ist der vorherrschende kompensierende Defekt die Zink-Leerstelle V_{Zn} . Da die Bildungsenthalpie der kompensierenden Defekte stark vom

chemischen Potential des Sauerstoffs abhängig ist, liegen die maximal erreichbaren Fermi-niveau-Positionen unter reduzierenden Bedingungen deutlich höher als unter oxidierenden Bedingungen. Vergleichbare Mechanismen sind auch für andere dotierte TCOs bekannt [26–30].

2.4. Diffusion

Der Platzwechsel von Atomen (Ionen) und Defekten in einem Festkörper wird als Diffusion bezeichnet.¹ Prinzipiell werden drei verschiedene Arten von Diffusionsprozessen unterschieden, die schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Im Leerstellenmechanismus bewegen sich Atome durch das Gitter des Festkörpers indem sie über unbesetzte Plätze (Leerstellen) laufen. Im Zwischengittermechanismus bewegen sich Atome (Ionen) durch das Zwischengitter, was eine kooperative Bewegung benachbarter Atome (Ionen) auf regulären Gitterplätzen erfordert. Der dritte Prozess wird im Englischen als *interstitialcy* Mechanismus bezeichnet, der die kooperative Bewegung von Atomen (Ionen) im Zwischengitter zur Grundlage hat. Für alle Diffusionsprozesse muss eine sogenannte Migrationsbarriere ΔH_m^* überwunden werden.

Bevor die atomistische Betrachtung der Diffusion in einem Festkörper vorgestellt wird, soll die nachfolgende Aufzählung eine kurze Übersicht über die zahlreichen in der Literatur gebräuchlichen makroskopischen und mikroskopischen Diffusionskoeffizienten geben (nach Barsoum [20]):

- Selbst-Diffusion D_{ion} : Beschreibt den Platzwechsel von Atomen (Ionen) in einem Festkörper ohne treibende Kraft. Da die Atome im Allgemeinen nicht unterscheidbar sind, ist diese nur schwer zu quantifizieren.
- Tracer-Diffusion D_{tr}^* : Bewegung von radioaktiven bzw. markierten Atomen in einer Matrix. Die Tracer-Diffusion ist über den Korrelations-Koeffizienten f_{cor} mit der Selbst-Diffusion verknüpft: $D_{\text{ion}} = f_{\text{cor}} D_{\text{tr}}^*$.
- Defekt-Diffusion D_{def} : Beschreibt die Bewegung von Defekten (z.B. Dotanden) in einem Festkörper. Es gilt: $D_{\text{ion}} = \Lambda D_{\text{def}}$. Hierbei bezeichnet Λ den Anteil von verfügbaren Plätzen, auf die das diffundierende Atom bzw. Ion springen kann.

¹Auch Elektronen und Löcher können diffundieren. Hier wird nur die „einfache“ Diffusion von Atomen bzw. Ionen beschrieben.

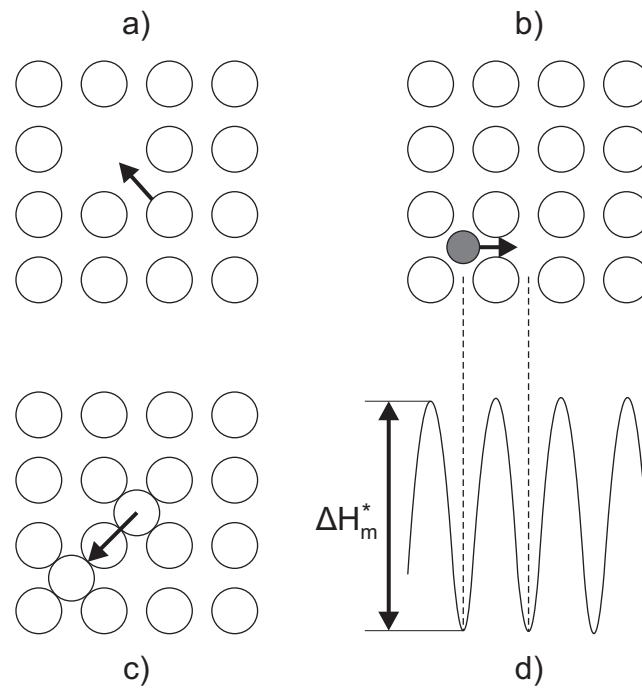


Abbildung 2.4.: Diffusionsprozesse: (a) Leerstellen-Mechanismus, (b) interstitiell, (c) *interstitialcy*. Der Verlauf der potentiellen Energie mit der Migrationsbarriere ΔH_m^* ist in (d) gezeigt (nach Barsoum [20]).

- Chemische Diffusion D_δ : Formal definiert als Fluss J_i der Spezies i in einem Konzentrationsgradienten dc_i/dx :

$$D_\delta = -\frac{J_i}{dc_i/dx}$$

D_δ ist eine phänomenologische Diffusionskonstante, welche die Rate eines bestimmten (makroskopisch messbaren) Diffusionsprozesses beschreibt. Um daraus eine Aussage über die grundlegenden Transportvorgänge treffen zu können, müssen die genauen dahinter stehenden Mechanismen (z.B. Defektstruktur) bekannt sein. Für geladene Spezies muss außerdem noch das elektrische Feld (Gradient im elektrischen Potential) berücksichtigt werden. Allgemein wird daher die Triebkraft für die Diffusion durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials ausgedrückt, der elektrische Feldanteile und Gradienten im chemischen Potential (bzw. Konzentration) beinhaltet.

- Ambipolare Diffusion D_{ambi} : Ist ein spezieller Fall der chemischen Diffusion und trägt der Tatsache Geltung, dass in ionischen Festkörpern die Flüsse von Ionen und Defekten (auch Elektronen und Löchern) aus Gründen der Ladungsneutralität gekoppelt sind. Ein klassisches Beispiel hierfür ist die Oxidation eines Metalls.

- Interdiffusion D_{AB} : Beschreibt die Interdiffusion von Ionen (in der Regel ausgehend von einer Phasengrenze).

2.4.1. Atomistische Betrachtung der Diffusion

Die Beschreibung der Diffusion in diesem und dem nächsten Abschnitt erfolgt aufbauend auf [20]. Die fundamentale Beziehung zwischen dem Selbst-Diffusionskoeffizienten D eines Atoms oder Ions und dem dahinter stehenden atomistischen Prozess wird ausgedrückt durch:

$$D = \alpha \Omega \lambda^2 \quad (2.9)$$

mit Ω als Frequenz erfolgreicher Sprünge, λ als elementare Sprunglänge (etwa ein Atomabstand) und dem Geometriefaktor α , der von der Kristallstruktur des betrachteten Festkörpers abhängt.

Die Frequenz Ω ergibt sich aus dem Produkt der Anlauf-Frequenz des Atoms für einen Sprung ν und der Wahrscheinlichkeit, dass der Zielplatz unbesetzt ist θ :

$$\Omega = \nu \theta \quad (2.10)$$

Die Diffusion ist also von der Temperatur (thermische Energie) und der Stöchiometrie (beeinflusst über Atmosphäre) des Festkörpers abhängig.

Der Platzwechsel eines Atoms erfordert das Brechen von Bindungen und das „Vorbeidrängen“ an benachbarten Atomen (kooperative Bewegung), wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Dieser Prozess erfordert eine Aktivierungsenthalpie ΔH_m^* , die in der Regel wesentlich höher ist als die mittlere thermische Energie. Damit ergibt sich für die Sprungfrequenz ν eine thermische Aktivierung, die durch die Boltzmann-Statistik ausgedrückt wird:

$$\nu = \nu_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT} \right) \quad (2.11)$$

ν_0 beschreibt die Grundschiwingung der Atome und liegt in der Größenordnung von 10^{13} s^{-1} .

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zielplatz unbesetzt ist, hängt von der Art der diffundierenden Spezies ab. Für die Diffusion von Leerstellen oder interstitiellen

Spezies (Atome oder Ionen) wird der Zielplatz, bei nicht zu hohen Defektkonzentrationen, mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht ebenfalls mit einem Defekt besetzt sein, so dass $\theta \approx 1$ erfüllt ist. Damit gilt für die Diffusionskonstante der interstitiellen Spezies:

$$D_{\text{int}} = \alpha_{\text{int}} \lambda^2 \nu_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_{\text{m,int}}^*}{kT} \right) \quad (2.12)$$

Bei der Betrachtung der Diffusion von Leerstellen ändert sich das Bild leicht. Genau genommen diffundieren nämlich nicht die Leerstellen, sondern deren Nachbarn, die auf den Zielplätzen sitzen. Die Wahrscheinlichkeit für einen erfolgreichen Sprung erhöht sich dadurch um die Zahl der Nachbarn ζ , da sich die Leerstelle bewegt, sobald einer der Nachbaratome (-ionen) über ausreichend Energie für einen Platzwechsel verfügt.

$$D_{\text{vac}} = \zeta \alpha \lambda^2 \nu_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_{\text{m}}^*}{kT} \right) \quad (2.13)$$

Für die Beschreibung der Diffusion der regulären Spezies (Atome oder Ionen) gilt $\theta \ll 1$, da die meisten Atome (Ionen) ebenfalls von anderen Atomen (Ionen) umgeben sind. Die Wahrscheinlichkeit für einen freien Nachbarplatz ergibt sich somit aus der Konzentration von Defekten Λ . Im Falle des Leerstellenmechanismus folgt damit für die Frequenz erfolgreicher Sprünge von Atomen (Ionen):

$$\Omega = \theta \nu_{\text{vac}} = \Lambda \zeta \nu_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_{\text{m}}^*}{kT} \right) \quad (2.14)$$

Der Faktor ζ taucht hier wieder auf, da die Wahrscheinlichkeit, dass ein Nachbarplatz unbesetzt ist, um ζ erhöht ist. Damit gilt für den Diffusionskoeffizienten der regulären Spezies:

$$D_{\text{ion}} = \alpha \lambda^2 \Lambda \zeta \nu_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_{\text{m}}^*}{kT} \right) \quad (2.15)$$

Der Vergleich von Gleichung 2.13 und 2.15 liefert:

$$D_{\text{ion}} = \Lambda D_{\text{vac}} \quad (2.16)$$

Da $\Lambda \ll 1$ folgt $D_{\text{ion}} \ll D_{\text{vac}}$. Für kleine Defektkonzentrationen gilt $\Lambda \approx c_{\text{vac}}/c_{\text{ion}}$ und somit:

$$D_{\text{ion}} c_{\text{ion}} = D_{\text{vac}} c_{\text{vac}} \quad (2.17)$$

Physikalisch bedeutet das, dass Defekte (hier Leerstellen), aufgrund ihres höheren Diffusionskoeffizienten, wesentlich öfter ihren Platz wechseln können, jedoch ist ihre Anzahl viel geringer als die der regulären Spezies (Atome oder Ionen).

In der bisherigen Betrachtung der Diffusion wurden Entropieänderungen vernachlässigt. Die Schwingungsentropie der benachbarten Atome (Ionen) wird sich jedoch auch ändern, wenn ein diffundierendes Atom (Ion) diese während des Platzwechsel anregt. Wie bei der Defektbildung muss daher auch bei der Diffusion die Änderung der Entropie berücksichtigt werden, so dass im Allgemeinen gilt:

$$D_{\text{ion}} = \alpha \lambda^2 \Lambda \zeta \nu_0 \exp \left(-\frac{\Delta G_m^*}{kT} \right) \quad (2.18)$$

mit

$$\Delta G_m^* = \Delta H_m^* - T \Delta S_m^* \quad (2.19)$$

Die Entropieänderung ΔH_m^* wird ausgedrückt durch:

$$\Delta S_m^* \approx k \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right) \quad (2.20)$$

wobei ν und ν' die Schwingungsfrequenz der Atome (Ionen) in ihrem Grund- bzw. angeregten Zustand beschreiben. Für die Diffusion der regulären Spezies folgt schlussendlich:

$$D_{\text{ion}} = \alpha \lambda^2 \Lambda \zeta \nu_0 \exp \left(\frac{\Delta S_m^*}{k} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H_m^*}{kT} \right) = D_0 \exp \left(-\frac{E_A}{kT} \right) \quad (2.21)$$

Dies ist der bekannte Boltzmann-Ausdruck, der die allgemeine thermische Aktivierung der Diffusion (nicht nur der ungerichteten Selbst-Diffusion) mit der Aktivierungsenergie E_A beschreibt. Der präexponentielle Faktor D_0 wird dabei in der Regel als temperaturunabhängig angenommen.

2.4.2. Gerichtete Diffusion

Bisher wurde die Diffusion (genauer Selbst-Diffusion) als rein statistischer Prozess behandelt. Die Selbst-Diffusion ist jedoch von keinem praktischen Nutzen, da die Atome in der Regel nicht unterscheidbar sind, und somit keine Änderungen der Materialeigenschaften auftreten.

In inhomogenen Festkörpern treten jedoch Gradienten im chemischen, elektrischen bzw. elektrochemischen Potential auf. Der Einfachheit halber wird im Folgenden nur auf die Diffusion im Gradienten des chemischen Potentials in einer Dimension eingegangen. In dieser Situation diffundieren Ionen (Atome) aus Gebieten mit hohem chemischen Potential zu Gebieten mit niedrigem chemischen Potential (Mi-

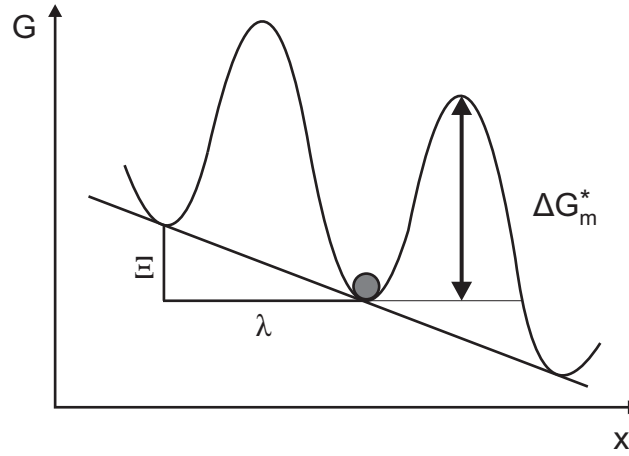


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Diffusion in einem Gradienten des chemischen Potentials (nähere Erklärung s. Text, nach Barsoum [20]).

nimierung der Freien Enthalpie G). Die Diffusion ist nun nicht mehr rein statistisch, sondern tritt gerichtet auf, wie in Abbildung 2.5 veranschaulicht.

Der Gradient im chemischen Potential ist gegeben durch:

$$f = \frac{\Xi}{\lambda} = -\frac{1}{N_A} \frac{d\mu}{dx} \quad (2.22)$$

mit N_A als Avogadro-Konstante.

Die Energiebarriere für einen Sprung in Richtung des Gradienten (in Richtung geringerer Freier Enthalpie) wird somit erniedrigt, die in die entgegengesetzte Richtung erhöht. Für die Netto-Sprungrate gilt dann:

$$\begin{aligned} \nu_{net} &= \nu_{vor} - \nu_{rueck} \\ &= \Lambda \alpha \zeta \nu_0 \left\{ \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G_m^* + \Xi}{kT}\right) \right\} \\ &= \Lambda \alpha \zeta \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{kT}\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Xi}{kT}\right) \right\} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Im Allgemeinen ist $\Xi \ll kT$, so dass der Exponentialterm $\exp(-\Xi/kT)$ durch $1 - \Xi/kT$ genähert werden kann, wodurch sich Gleichung 2.23 vereinfacht zu:

$$\nu_{net} = \Lambda \alpha \zeta \nu_0 \left(\frac{\Xi}{kT} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{kT}\right) \quad (2.24)$$

Die mittlere Driftgeschwindigkeit der Ionen (Atome) ist definiert als $v_{drift} = \nu_{net} \lambda$,

woraus mit Gleichung 2.22 und 2.24 folgt:

$$v_{\text{drift}} = \lambda \nu_{\text{net}} = \frac{\lambda^2 \Lambda \alpha \zeta \nu_0}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{kT}\right) \cdot f \quad (2.25)$$

Die resultierende Ionen(Teichen)flussdichte ergibt sich aus der Konzentration der Ionen (Atome) multipliziert mit der Driftgeschwindigkeit:

$$J_{\text{ion}} = c_{\text{ion}} v_{\text{drift}} = \frac{c_{\text{ion}}}{kT} \left\{ \lambda^2 \Lambda \alpha \zeta \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{kT}\right) \right\} \cdot f \quad (2.26)$$

Der Ausdruck in den geschwungenen Klammern entspricht gerade D_{ion} (vgl. Gleichung 2.18), so dass folgt:

$$J_{\text{ion}} = \frac{c_{\text{ion}} D_{\text{ion}}}{kT} \cdot f \quad (2.27)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials wird, unter Verwendung des Aktivitäts-Koeffizienten γ , ausgedrückt durch:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln c \gamma \quad (2.28)$$

Einsetzen in Gleichung 2.22 liefert:

$$f = -\frac{1}{N_A} \frac{d\mu}{dx} = -\frac{RT}{N_A} \left(\frac{d \ln c}{dx} + \frac{d \ln \gamma}{dx} \right) = -kT \left(\frac{1}{c} \frac{dc}{dx} + \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dx} \right) \quad (2.29)$$

Für nicht zu große Konzentrationen (ideale Lösungen) ist γ konstant. Hierfür folgt durch Einsetzen von Gleichung 2.29 in 2.27:

$$J_{\text{ion}} = -D_{\text{ion}} \frac{dc_{\text{ion}}}{dx} \quad (2.30)$$

Dieser Ausdruck ist das erste Fick'sche Gesetz, das allgemein den Teilchenstrom in einem Konzentrationsgradienten mit dem Diffusionskoeffizienten verknüpft.

2.4.3. Weitere Aspekte der Diffusion

Von Interesse in der Materialwissenschaft ist die gerichtete Diffusion in einem Gradienten des chemischen, elektrischen bzw. elektrochemischen Potentials, da hierbei beispielsweise Änderungen der Zusammensetzung oder der Mikrostruktur auftreten, welche die Materialeigenschaften deutlich beeinflussen können. In diesem Zusammenhang wurde im vorigen Abschnitt das erste Fick'sche Gesetz (s. Gleichung 2.30) hergeleitet. Allgemein findet die Diffusion jedoch dreidimensional und nicht

nur in einer Richtung statt. Der Diffusionskoeffizient ist daher im Allgemeinen ein Tensor, dessen Form vom betrachteten Kristallsystem abhängt. Nur in isotropen Medien ist der Diffusionskoeffizient strenggenommen ein Skalar. Für viele Materialien kann das Diffusionsverhalten jedoch mit guter Näherung als isotrop angesehen werden, so dass in der Literatur gewöhnlich skalare Diffusionskoeffizienten angegeben werden.

Bisher wurde die Diffusion als zeitlich unveränderlich angesehen. In der Realität wird sich jedoch der Konzentrationsgradient im Festkörper, d.h. die Triebkraft für die Diffusion, ändern. Zur Beschreibung der Konzentrationsprofile $c(x,t)$ dient das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.31)$$

Das zweite Fick'sche Gesetz kann genutzt werden, um die Diffusionskoeffizienten von Materialien mit verschiedenen Methoden zu bestimmen. Die Lösung dieser Partialgleichung hängt dabei von den Randbedingungen ab. In Abschnitt 5.3.2 ist die Vorgehensweise zur Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten mittels elektrischer Relaxationsmessungen für die in dieser Arbeit verwendeten Dünnschicht-Geometrie hergeleitet.

3. Halbleiteroberflächen und -grenzflächen

Halbleiterober- und -grenzflächen spielen in praktisch allen Halbleiter-Bauelementen eine entscheidende Rolle [31]. Durch die Beeinflussung der Ober- bzw. Grenzflächeneigenschaften kann eine gezielte Abstimmung der Bauteileigenschaften erfolgen („Grenzflächen-Engineering“). In dieser Arbeit werden die Oberflächenpotentiale Magnetron-kathodenzerstäubter SnO_2 und Sb-dotierter SnO_2 Schichten untersucht. Außerdem erfolgt eine Charakterisierung der Halbleiter/Metall-Grenzfläche SnO_2/Pt . Von besonderer Bedeutung ist hier die Schottky-Barriere für Elektronen Φ_B .

In der Literatur existieren eine Vielzahl theoretischer Beschreibungen und experimenteller Ergebnisse bezüglich der Ober- und Grenzflächeneigenschaften von Halbleitern, die in Übersichtswerken wie z.B. [31–33] aufgeführt sind. Im Folgenden wird daher nur auf die wesentlichen Grundlagen eingegangen, die zum Verständnis der untersuchten Ober- und Grenzflächeneigenschaften unabdingbar sind.

3.1. Oberflächenpotentiale

Die wichtigsten Oberflächenpotentiale sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Austrittsarbeit Φ eines Materials ist durch den Abstand zwischen Fermi-niveau E_F und Vakuumniveau E_{vak} gegeben. Als Vakuumniveau ist die Energie definiert, die ein Elektron aufweist, wenn es sich unendlich weit entfernt vom Einfluss des Kristallpotentials eines Festkörpers befindet. Die Energie, die frei wird, wenn ein Elektron aus dem Vakuumniveau in den höchsten unbesetzten Zustand eines Festkörpers eingebracht wird, wird als Elektronenaffinität χ bezeichnet. Das Ionisationspotential I_P entspricht der Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem höchsten besetzten Zustand eines Festkörpers in das Vakuumniveau anzuregen. Für ein Metall fallen Elektronenaffinität, Austrittsarbeit und Ionisationspotential in sehr guter Näherung zusammen. Die elektronischen Zustände, die die jeweiligen Potentiale beschreiben, unterscheiden sich hier nur sehr wenig. Für ein Metall ist die Austrittsarbeit eine Materialkenngröße. In Halbleitern hingegen ist die

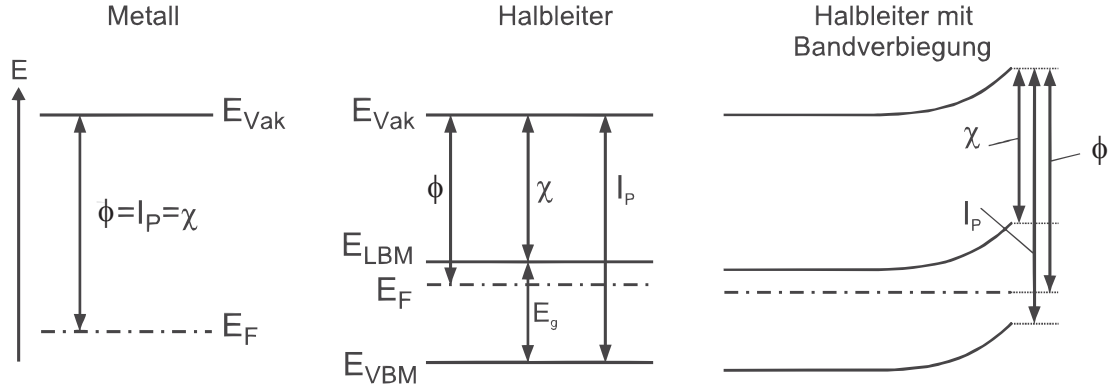


Abbildung 3.1.: Oberflächenpotentiale in einem Metall, homogenen Halbleiter und Halbleiter mit Bandverbiegung.

Austrittsarbeit von der Dotierung abhängig. Außerdem können Bandverbiegungen durch Oberflächenzustände ebenfalls zu einer Änderung der Austrittsarbeit führen. Für einen Halbleiter ist die Austrittsarbeit daher keine Materialkonstante, jedoch das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Besetzung im Vergleich zu Metallen unterscheiden sich die drei genannten Oberflächenpotentiale für Halbleiter deutlich. Das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität eines Halbleiters sind miteinander verknüpft durch:

$$I_P = \chi + E_g \quad (3.1)$$

E_g bezeichnet hierbei die Bandlücke des Halbleiters.

3.2. Dipole

Physikalisch betrachtet ist ein Dipol die räumliche Trennung zweier punktförmiger Ladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen. Am einfachsten lässt sich die Ausbildung eines Grenzflächendipols am Beispiel des Kontakts zweier Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ϕ_1 und ϕ_2 verdeutlichen (s. Abbildung 3.2). Zur Kompensation des Kontaktpotentials, das durch die Differenz der Austrittsarbeiten gegeben ist, fließen während der Annäherung Elektronen vom Metall mit der niedrigeren Austrittsarbeit in das andere Metall. Dadurch entsteht ein Dipolsprung im Verlauf des Vakuumniveaus an der Grenzfläche. Aufgrund der im Allgemeinen sehr hohen Ladungsträgerkonzentration von Metallen sind die Ladungen an der Grenzfläche stark lokalisiert und die Bänder (bzw. das Fermi-niveau) im Inneren der Metalle verlaufen flach. Die Breite der Dipolschicht an der

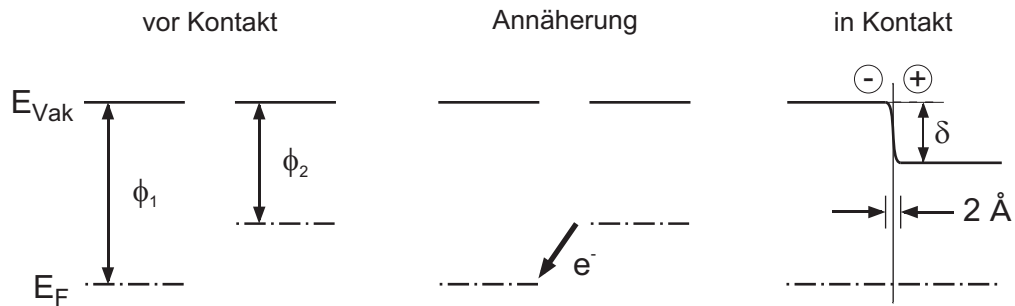


Abbildung 3.2.: Ausbildung der Grenzfläche zweier Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ϕ_1 und ϕ_2 . Bei der Annäherung fließen Elektronen vom Metall mit der niedrigeren Austrittsarbeit in das andere Metall, so dass die Fermi-niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht im Kontakt beider Metalle angeglichen sind. Dies führt zu einem Dipolsprung δ im Vakuumniveau an der Grenzfläche. Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration von Metallen sind die Ladungen stark an der Grenzfläche lokalisiert und die Breite des Dipols beträgt nur wenige Å.

Grenzfläche beträgt typischerweise ein Ångström. Grenzflächendipole sind jedoch nicht nur auf Metall/Metall-Grenzflächen beschränkt, sondern können auch an Halbleiter/Halbleiter- bzw. Halbleiter/Metall-Kontakten auftreten.

Dipolsprünge im Verlauf des Potentials können nicht nur an Grenz- sondern auch an Oberflächen vorliegen. Gründe hierfür sind beispielsweise der Bruch der Symmetrie des Volumens an der Oberfläche von Festkörpern. So weist z.B. ZnO entlang der c-Achse polare Oberflächen auf, die zu einem ausgeprägten Oberflächendipol führen [11]. Eine weitere Möglichkeit zur Variation des Oberflächendipols ist die Adsorption von Atomen bzw. Molekülen [34].

3.3. Beschreibung von Halbleiter/Metall-Grenzflächen

3.3.1. Schottky-Modell

Ein Modell zur Beschreibung der Bandanpassung an einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche wurde von W. Schottky entwickelt [35]. Hierbei wird angenommen, dass sich die Vakuumniveaus von Halbleiter und Metall an der Grenzfläche angleichen (s. Abbildung 3.3). Bei der Bildung des Kontakts erfolgt ein Ladungstransfer zwischen Halbleiter und Metall, bis die Fermi-niveaus über die Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht angeglichen sind.

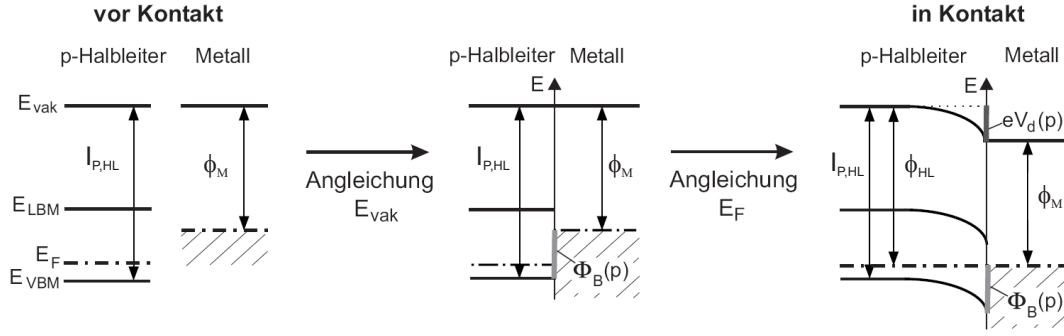


Abbildung 3.3.: Bandanpassung an einer Metall/p-Halbleiter-Grenzfläche nach Schottky. E_{vak} bezeichnet das Vakuumniveau, eV_d die Bandverbiegung und $\Phi_B(p)$ die Barrierenhöhe für Löcher. Die Abkürzung HL steht für Halbleiter und M für Metall.

Die Barrierenhöhe Φ_B eines Metall/Halbleiter-Kontakts berechnet sich in diesem Modell zu:

$$\begin{aligned}\Phi_B(n) &= \chi_M - \chi_{HL} \\ &= \Phi_M - \chi_{HL} \quad \text{für n-Halbleiter}\end{aligned}\tag{3.2}$$

$$\begin{aligned}\Phi_B(p) &= I_{P,HL} - I_{P,M} \\ &= I_{P,HL} - \Phi_M \quad \text{für p-Halbleiter}\end{aligned}\tag{3.3}$$

Hierbei steht HL als Abkürzung für den Halbleiter und M für das Metall. Die Bezeichnung der verschiedenen Oberflächenpotentiale wurde bereits in Abschnitt 3.1 angegeben. Im Rahmen des Schottky-Modells ändert sich also die Barrierenhöhe an der Grenzfläche linear mit der Austrittsarbeit des Metalls, wie in Abbildung 3.4 veranschaulicht. Die Steigung der Auftragung der Barrierenhöhe gegen die Austrittsarbeit des Metalls wird als Grenzflächenindex S bezeichnet und beträgt im Rahmen des Schottky-Modells $S=\pm 1$ (Schottky-Limit). Für reale Grenzflächen liegt der Grenzflächenindex jedoch oft bei niedrigeren Werten, d.h. die Barriere ändert sich nur schwach mit der Austrittsarbeit des Metalls. Ein Erklärungsmodell für diesen Sachverhalt wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

3.3.2. *Fermi-level pinning*

Im Gegensatz zu der Vorhersage nach dem Schottky-Modell ändern sich bei vielen Halbleitern die Barrierenhöhen nicht linear mit der Austrittsarbeit des Metalls. Ebenso wird für viele Halbleiteroberflächen, unabhängig von der Dotierung, das Fermi-niveau immer an der gleichen Stelle vorgefunden. Diese Beobachtungen wer-

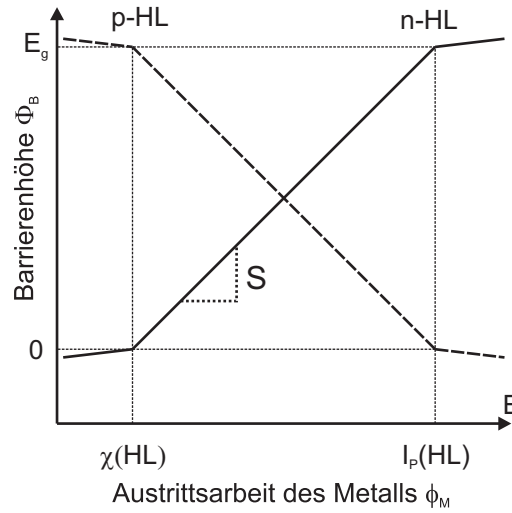


Abbildung 3.4.: Variation der Barrierenhöhe Φ_B für n- und p-Halbleiter in Abhängigkeit von der Austrittsarbeit des Metalls ϕ_M nach dem Schottky-Modell. Die eingezeichnete Steigung S wird auch als Grenzflächenindex bezeichnet und beträgt im Rahmen des Schottky-Modells ± 1 .

den als *Fermi-level pinning* bezeichnet [36]. Ein phänomenologisches Modell zur Erklärung des *Fermi-level pinning* wurde von Cowley und Sze entwickelt [37].

Grundlage der Theorie des *Fermi-level pinning* sind elektronische Zustände an der Oberfläche von Halbleitern, z.B. infolge von nicht abgesättigten chemischen Bindungen (*dangling bonds*), deren Energieniveaus in der Regel innerhalb der Bandlücke liegen. Bei der Bildung einer Grenzfläche werden ein Großteil dieser Bindungen abgesättigt, jedoch können neue Grenzflächenzustände entstehen. Das Fermi-niveau kann daher sowohl an Halbleiteroberflächen als auch an Grenzflächen *gepinnt* sein. Im Folgenden wird die Theorie des *Fermi-level pinning* in Grundzügen am Beispiel von Defektzuständen an Halbleiteroberflächen erklärt.

Die Zustände an Halbleiteroberflächen zeigen im Allgemeinen eine Energieverteilung (s. Abbildung 3.5). Sind die Oberflächenzustände bis zur Energie des Ladungsneutralitätsniveaus E_{CNL} (*charge neutrality level*) besetzt, so ist die Oberfläche des Halbleiters elektrisch neutral. In der Regel weicht jedoch die Position des Ladungsneutralitätsniveaus von der Lage des Fermi-niveaus im Inneren des Halbleiters ab, so dass die Oberfläche im Allgemeinen eine Ladung tragen würde. Daher erfolgt an der Oberfläche ein Ladungstransfer zwischen Halbleiter und Oberflächenzuständen, was zur Ausbildung einer Raumladungszone führt.

Die Ladungen der Oberflächenzustände müssen von den Ladungen der Raumladungszone des Halbleiters kompensiert werden, um die elektrische Neutralität des

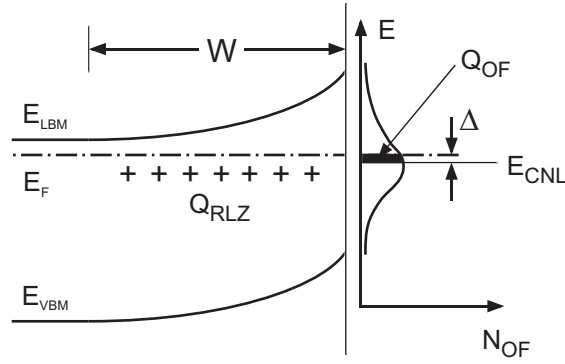


Abbildung 3.5.: Verlauf der Energiebänder eines n-dotierten Halbleiters mit geladenen Oberflächenzuständen. Q_{RLZ} steht für die Ladungen in der Raumladungszone des Halbleiters, Q_{OF} für die Ladungen der Oberflächenzustände und N_{OF} für die Zustandsdichte der Oberflächenzustände. Das Ladungsneutralitätsniveau wird als E_{CNL} bezeichnet und Δ als dessen Abstand zum Fermi-niveau. W ist die Breite der Raumladungszone (aus [38]).

Gesamtsystems zu wahren. Die Ladungsneutralität wird ausgedrückt durch:

$$Q_{RLZ} + Q_{OF} = 0 \quad (3.4)$$

Hierbei sind Q_{RLZ} die Ladungen der Raumladungszone und Q_{OF} die der Oberflächenzustände. Die Position des *gepinnten* Fermi-niveaus an der Oberfläche kann mit Hilfe von Gleichung 3.4 berechnet werden. Ab einer gewissen Konzentration von Oberflächenzuständen stimmt die Lage des Fermi-niveaus nahezu mit der des Ladungsneutralitätsniveaus an der Oberfläche überein. Das Fermi-niveau liegt für diesen Fall immer an der gleichen Stelle. Die dazu notwendige Konzentration beträgt je nach Dotierung um 10^{13} bis 10^{15} Zustände/eV cm².

Mit Hilfe des Modells von Cowley und Sze kann die Barrierenhöhe und Bandverbiegung an Metall/Halbleiter-Grenzflächen berechnet werden [37]. Hierfür wird im Allgemeinen angenommen, dass die Grenzflächenzustände durch eine isolierende Schicht der Dicke d_i mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_i vom Metall getrennt sind. Abbildung 3.6 zeigt die für die Berechnung notwendigen Größen.

Die Ladungen im Metall Q_M , in der Raumladungszone Q_{RLZ} und an der Grenzfläche Q_{GF} müssen die Ladungsneutralitätsbedingung erfüllen:

$$Q_M + Q_{RLZ} + Q_{GF} = 0 \quad (3.5)$$

woraus die Barrierenhöhe berechnet werden kann. Im Folgenden werden lediglich die Ergebnisse des Modells aufgeführt. Für die detaillierte Herleitung sei auf das Buch von Sze [31] verwiesen. Zunächst sollen folgende Abkürzungen eingeführt

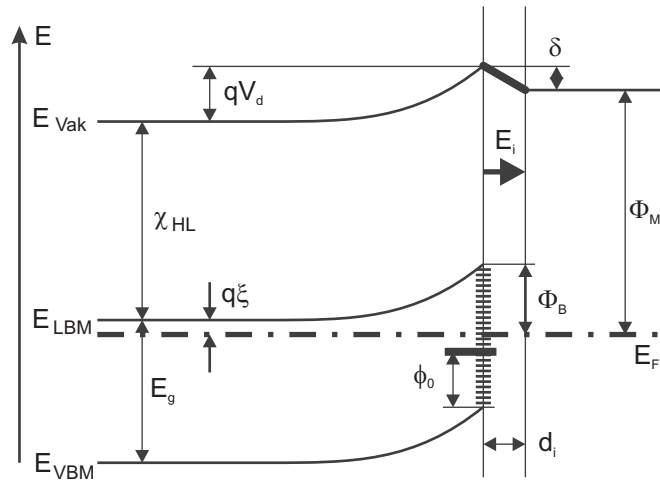


Abbildung 3.6.: Darstellung der notwendigen Größen zur Berechnung der Barrierenhöhe am Metall/Halbleiter-Kontakt beim Vorliegen von elektronischen Grenzflächenzuständen (aus [11]).

werden:

$$c_1 = \frac{2\epsilon_s\epsilon_0 N_D d_i^2}{(\epsilon_i\epsilon_0)^2} \quad (3.6)$$

$$c_2 = \frac{\epsilon_i\epsilon_0}{\epsilon_i\epsilon_0 + qd_i N_{GF}} \quad (3.7)$$

mit ϵ_s als Dielektrizitätskonstante und N_D als Dotierkonzentration des Halbleiters, q als Elementarladung, sowie ϵ_0 als elektrische Feldkonstante. Damit ergibt sich gemäß des Modells von Cowley und Sze der Ausdruck für die Barrierenhöhe:

$$\begin{aligned} \Phi_B = & c_2 \cdot (\phi_M - \chi_{HL}) + (1 - c_2) \cdot (E_g - \phi_0) \\ & + \left\{ \frac{c_1 c_2^2}{2} - c_2^{\frac{3}{2}} \cdot \left[c_1 \cdot (\phi_M - \chi_{HL}) + (1 - c_2) \cdot \frac{c_1}{c_2} \cdot (E_g - \phi_0) - \frac{c_1}{c_2} \cdot \xi + \frac{c_1^2 c_2}{4} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Der Term in den geschweiften Klammern ist im Allgemeinen vernachlässigbar. c_2 aus Gleichung 3.7 ist eine Konstante und entspricht im Modell von Cowley und Sze dem bereits für das Schottky-Modell eingeführten Grenzflächenindex S . Für eine vernachlässigbar kleine Konzentration an Defekten N_{GF} nimmt c_2 einen Wert von 1 an, so dass sich Gleichung 3.8 zu $\Phi_B = \phi_M - \chi_{HL}$ vereinfacht. Das entspricht genau dem Schottky-Modell (vgl. Gleichung 3.3). Für eine hohe Dichte an Grenzflächenzuständen nimmt c_2 den Wert 0 an. Dann gilt $\Phi_B = E_g - \phi_0$ und die Barrierenhöhe wird unabhängig von der Austrittsarbeit des Metalls ϕ_M . In dieser Situation stimmt die Position des Fermi-niveaus an der Grenzfläche immer mit der des Ladungsneutralitätsniveaus überein. Dieser Grenzfall wird allgemein als *Bardeen-Limit* bezeichnet.

3.4. Oxidhalbleiter-basierte Gas-Sensoren

Je nach Anwendungsgebiet existieren eine Vielzahl chemischer Sensoren, die auf unterschiedlichen Materialien und mechanistischen Prinzipien basieren [6]. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Funktionsweise von chemischen Gas-Sensoren mit metalloxidischen Halbleitern als funktionelle Materialien gegeben werden, deren Messprinzip auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Sensormaterials beruht. Als Gassensor-Material¹ wird in der Regel polykristallines, undotiertes SnO_2 eingesetzt [6, 39]. Solche Sensoren werden nach ihrem Erfinder auch als Taguchi-Sensoren bezeichnet [40].

3.4.1. Funktionsprinzip

In der Praxis existieren eine Vielzahl an verschiedenen Sensor-Bauweisen [6, 41]. Abbildung 3.7 zeigt den Aufbau eines typischen planaren SnO_2 Sensors. Das Substrat besteht aus Al_2O_3 und besitzt interdigital angeordnete Pt Elektroden und einen Pt Heizer auf der Rückseite. Das aktive Material SnO_2 wird auf den interdigitalen Elektroden aufgebracht. Die Messung erfolgt in der 2-Punkt-Anordnung, d.h. elektrischer Strom und elektrische Spannung werden über dasselbe Elektroden-Paar abgegriffen. Der Heizer auf der Rückseite hält den Sensor auf möglichst konstanter Betriebstemperatur, die in der Regel $\sim 100\text{--}500^\circ\text{C}$ beträgt. Idealerweise ändert sich der Widerstand des Sensor-Bauteils in Korrelation zur Konzentration des zu detektierenden Prüfgases in der Atmosphäre. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt dabei auf einer logarithmischen Skala [8].

Der Sensor-Effekt von SnO_2 wird in der Literatur im Allgemeinen als reiner Oberflächen- bzw. Grenzflächen-Prozess diskutiert [6, 8, 42, 43]. In diesem Bild werden durch Adsorption von Gasmolekülen auf SnO_2 und anschließendem Ladungstransfer (Ionosorption) Bandverbiegungen im oberflächennahen Bereich der SnO_2 Kristallite induziert. Ionosorption von beispielsweise Sauerstoff führt demnach zu einer Verarmungsrandschicht an der Oberfläche von SnO_2 , was zum einen zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit der Kristallite selbst, zum anderen zu einer

¹Neben SnO_2 existieren eine Reihe weiterer Oxidmaterialien, die als funktionelle Materialien in Gassensoren eingesetzt werden. Eines der am weitesten verbreiteten, und Gegenstand dieser Arbeit, ist jedoch SnO_2 . In der vorliegenden Arbeit wird daher unter dem Begriff Gassensor in der Regel ein auf SnO_2 basierter Festkörper-Sensor (auch als Taguchi-Sensor bekannt) verstanden.

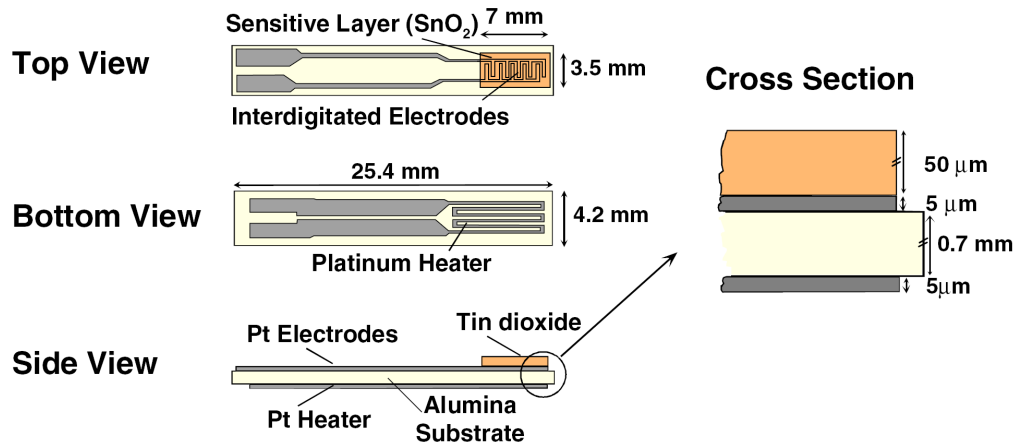


Abbildung 3.7.: Aufbau eines typischen Al_2O_3 Sensor-Substrats mit Pt Elektroden und Heizer. Die aktive SnO_2 Schicht ist auf den interdigitalen Elektroden aufgebracht. Die Heizung auf der Rückseite hält den Sensor auf Betriebstemperatur von $\sim 100\text{-}500^\circ\text{C}$ (aus [42]).

Erhöhung der Barriere für den intergranularen Ladungsträgertransport führt. Beide Effekte beeinflussen den makroskopischen elektrischen Widerstand des Sensor-Bauteils. Schematisch ist dies, zusammen mit einem elektrischen Ersatzschaltbild, in Abbildung 3.8 veranschaulicht.

Prinzipiell können drei verschiedene Beiträge zum Sensor-Widerstand ausgemacht werden: intergranularer Kontakt, Volumen-Beitrag, sowie Elektroden-Kontakt. Der Beitrag des Kontakts zwischen SnO_2 und Metall-Elektrode wird in der Regel als konstant angesehen, d.h. die Schottky-Barriere am SnO_2/Pt Kontakt ändert sich während des Betriebs des Sensors nicht.² Ebenso wird die Fermi-Niveau-Position bzw. Ladungsträgerkonzentration n_b im Volumen als unveränderlich angenommen. Die Änderung des Sensor-Widerstands während des Betriebs wird somit rein auf die Modifikation der Bandverbiegung an der Oberflächen der SnO_2 Körner zurückgeführt. Die Änderung der Bandverbiegung qV_s bewirkt zum einen eine Verringerung der mittleren Leitfähigkeit der Körner aufgrund der niedrigen Ladungsträgerkonzentration in den Verarmungsrandschichten. Zum anderen wird der Ladungsträgertransport zwischen den Körnern durch die intergranulare Barriere deutlich beeinflusst. Je nach Größe der SnO_2 Körner (in Relation zur Debye-Länge λ_D) variiert der Anteil beider Einflüsse [6].

²Es sei angemerkt, dass die Barrieren in Abbildung 3.8 generell etwas unsauber eingezeichnet sind. Strenggenommen muss zusätzlich der Abstand zwischen Leitungsbandminimum des SnO_2 und Fermi-Niveau berücksichtigt werden. Die Darstellung ist nur korrekt, wenn angenommen wird, dass das Fermi-Niveau im Volumen des SnO_2 mit der Lage der Leitungsbandunterkante übereinstimmt.

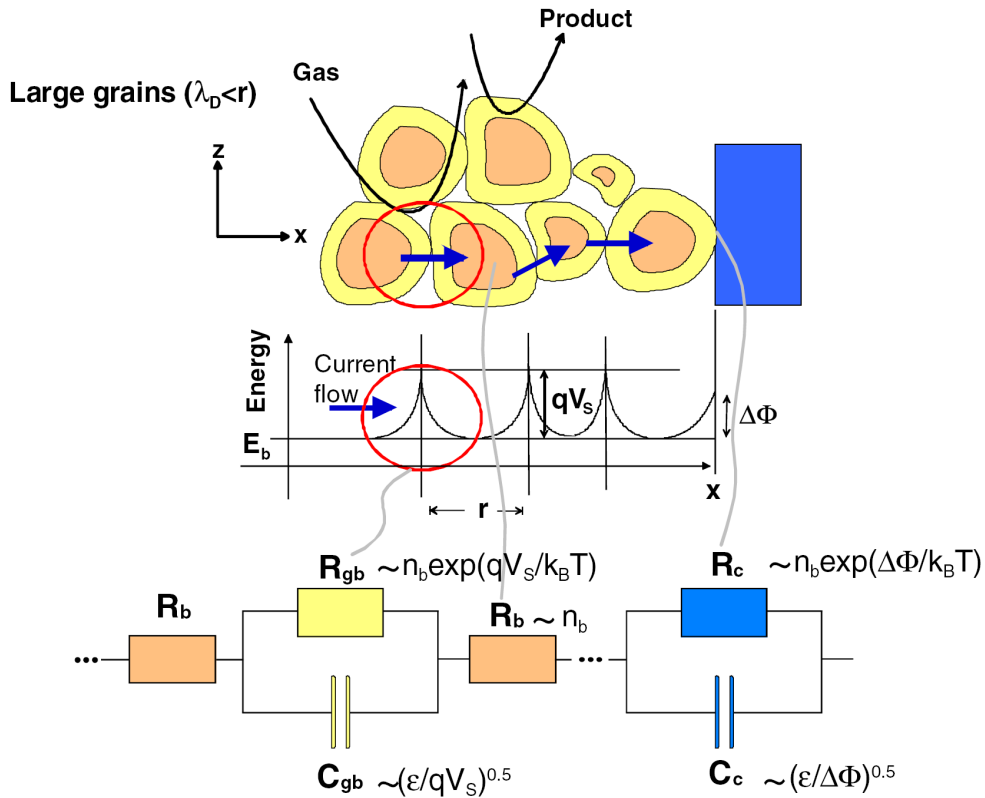


Abbildung 3.8.: Ersatzschaltbild für die verschiedenen Beiträge zum Sensor-Widerstand: intergranularer Kontakt, Volumen-Beitrag, sowie Elektroden-Kontakt. Intergranularer Kontakt: Die Ionosorption von Sauerstoff an den Kornoberflächen führt zu einer Bandverbiegung qV_s mit entsprechender Verarmungsrandschicht an den intergranularen Grenzflächen. Die intergranularen Kontakte können elektrisch durch einen Widerstand R_{gb} (aufgrund der schlecht leitenden Verarmungsrandschichten) parallel zu einen Kondensator C_{gb} (aufgrund der Schichtstruktur von schlecht leitenden Verarmungsrandschichten zwischen gut leitendem Volumen) dargestellt werden. Der Elektrodenkontakt kann analog durch ein RC-Glied beschrieben werden (aus [42]).

3.4.2. Wirkungsweise von Additiven

In der Anwendung werden zur Verbesserung der Charakteristik von SnO_2 -basierten Gassensoren sogenannte *Sensitizer* (engl. *to sensitize*, sensibilisieren) eingesetzt. Am gebräuchlichsten sind hierbei Edelmetall-Additive wie Pt, Pd, Ag oder Au, aber auch Metall/Metalloxid-Systeme wie Ru/RuO [6, 7, 44–49]. Dabei können die Sensitizer die Sensor-Charakteristik auf unterschiedliche Art und Weise verbessern. Als wichtigste Eigenschaften sind zu nennen [8]:

- Verkürzung der Ansprech- und Erholungszeit.
- Erhöhung der Empfindlichkeit.

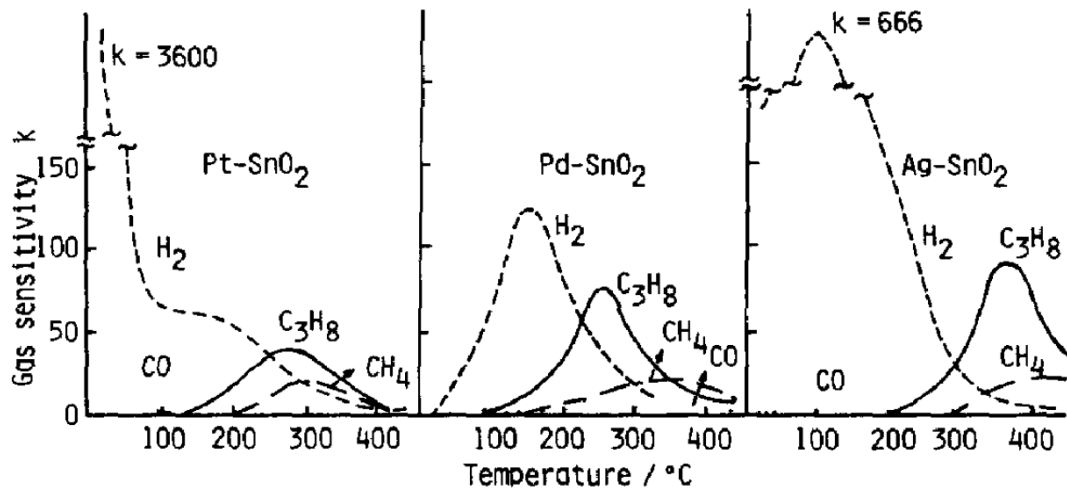


Abbildung 3.9.: Wirkungsweise verschiedener Metall-Additive auf die Empfindlichkeit von SnO_2 Gassensoren gegenüber verschiedenen Prüfgasen (aus [50]).

- Erhöhung der Selektivität (unterschiedliche Empfindlichkeiten gegenüber verschiedenen Gasen).
- Verminderung der Drift (monotone Änderung des Sensor-Signals bei konstanten Bedingungen mit der Zeit).
- Verbesserung der Reproduzierbarkeit.

Durch die Oberflächenmodifikation des SnO_2 wird, unabhängig vom genauen Mechanismus, die Interaktion mit Molekülen der Gasphase und der SnO_2 Oberfläche bzw. Adsorbaten verstärkt. Hierdurch wird nicht nur das Ansprechverhalten des Gassensors verstärkt, sondern die maximale Empfindlichkeit auch zu niedrigeren Temperaturen verschoben [7, 44]. Je nach zu detektierendem Prüfgas kann die Wirkung der Additive verschieden ausfallen (s. Abbildung 3.9).

Im Allgemeinen wird zwischen zwei verschiedenen Modellen zur Wirkungsweise der Additive unterschieden, der chemischen und der elektronischen Sensibilisierung [7, 8, 44, 45].

Chemische Sensibilisierung

Bei der chemischen Sensibilisierung, auch als *spill-over* Mechanismus bezeichnet, befördert das Additiv (*Sensitizer*) die Aktivierung von Gas-Partikeln, beispielsweise die Dissoziation von Sauerstoff bzw. Wasserstoff. Die aktivierten Fragmente

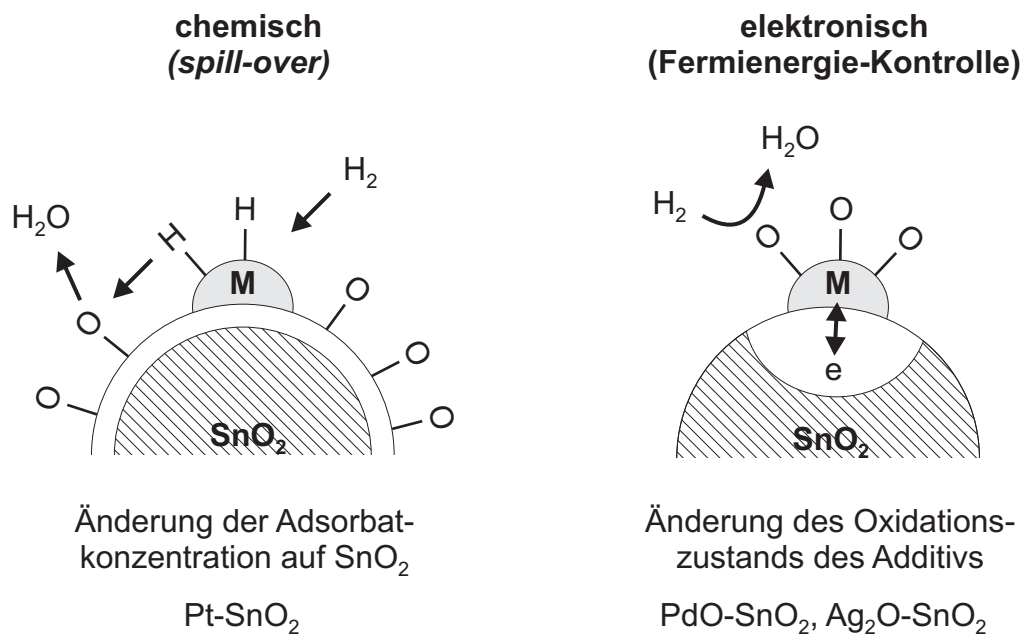


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung der Modelle zur Erklärung der chemischen und elektronischen Sensibilisierung von Oxid-basierten Gassensoren durch Metall-Additive (nach Yamazoe [45]).

können dann leicht auf die Oberfläche des SnO₂ gelangen (*spill-over*), wo ein Ladungstransfer zwischen Oxid und Adsorbat-Spezies erfolgen kann (Ionosorption). Dies hat eine Modifikation der Bandverbiegung an der SnO₂ Oberfläche, und somit des Sensor-Widerstands, zur Folge. Dabei wirkt ionosorbierter Sauerstoff als Akzeptor auf SnO₂ Oberflächen, und führt somit zu einer Verarmungsrandschicht. Als klassisches Beispiel für diesen Mechanismus wird in der Literatur Pt als *Sensitizer* auf SnO₂ angesehen [6, 8, 45].

Elektronische Sensibilisierung

Das zweite Modell zur Erklärung der Wirkungsweise von Additiven wird als elektronische Sensibilisierung oder auch Fermienergie-Kontrolle bezeichnet. Dieser Mechanismus basiert auf der reversiblen Oxidation und Reduktion des Additivs und der damit verbundenen Änderung der Fermi-niveau-Position am SnO₂/Additiv-Kontakt. Sauerstoff-Spezies auf dem Additiv binden Elektronen (*trapping*), die auf Kosten des SnO₂ aufgefüllt werden. Dies führt zu einer Bandverbiegung (Verarmungsrandschicht) am Halbleiter/Additiv-Kontakt. Das SnO₂ wechselwirkt dabei nicht direkt mit der Gas-Spezies. Ein bekannter elektronischer *Sensitizer* ist Pd auf SnO₂, das zu PdO oxidiert [6, 8, 45]. In Abbildung 3.10 sind die beiden Modelle zur Erklärung der Sensibilisierung von SnO₂ Sensoren veranschaulicht.

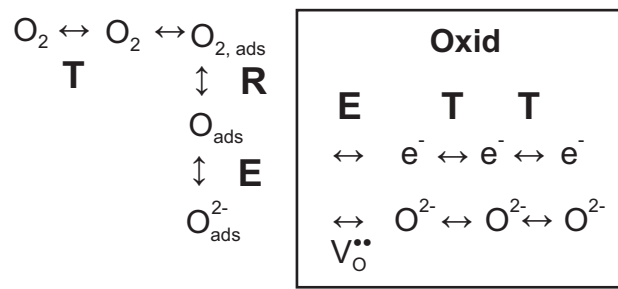


Abbildung 3.11.: Auswahl möglicher Teilschritte des Sauerstoffeinbaus in ein Oxid. Mögliche Elementarprozesse der Oberflächenreaktion beinhalten Transportvorgänge (T), chemische (R) und elektrochemische (E) Reaktionen. Der Einbau von Sauerstoff in das Oxidgitter setzt weiterhin den Transport (T) von Elektronen und Sauerstoffionen und die elektrochemische Reaktion (E) von Elektronen mit adsorbiertem Sauerstoff voraus (nach Maier [19]).

Obwohl SnO_2 schon seit Jahrzehnten als Sensor-Material eingesetzt wird und Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen ist, sind einige Aspekte betreffend des Sensor-Effekts bis heute nicht eindeutig geklärt. So ist die Ursache für die Drift von Gassensoren, d.h. die Änderung des elektrischen Widerstands des Bauteils trotz konstanter Temperatur und Atmosphäre, beispielsweise noch immer ein Rätsel [51–55]. In der Literatur werden in diesem Zusammenhang die Modifikation der Defektstruktur [51, 56] des SnO_2 während des Betriebs des Sensors als auch Oberflächenaustauschprozesse [52, 57] diskutiert.

3.5. Sauerstoffaustausch von Gasphase und Oxid

Für das Verständnis von Oxidhalbleiter-basierten Sensoren, aber auch für die Untersuchung der elektronischen Defektstruktur von Oxidhalbleitern, spielt der Austausch von Sauerstoff zwischen der Gasphase und dem Oxid eine wichtige Rolle. Der Sauerstoffeinbau kann dabei in eine Vielzahl von Elementarprozessen zerlegt werden, die in Abbildung 3.11 illustriert sind.

Für die Inkorporation des Sauerstoffs muss dieser zunächst aus der Gasphase an die Oberfläche heran transportiert werden. Dieser Prozess läuft in der Regel sehr schnell ab. Anschließend muss er adsorbiert, dissoziiert und ionisiert werden und die Raumladungszone durchqueren. Erst dann erfolgt die eigentliche Volumendiffusion, die zur Einstellung des Defektgleichgewichts in der Probe nötig ist. Ein weiterer möglicher Teilschritt beinhaltet die Oberflächendiffusion von adsorbierten Spezies, die hier nicht dargestellt ist. Die genannten Elementarprozesse laufen

nacheinander ab, so dass der langsamste Prozess letztendlich geschwindigkeitsbestimmend ist. In der Regel ist eine Differenzierung aller Teilprozesse jedoch nicht ohne weiteres möglich, so dass nur zwischen dem Oberflächenprozess, der Ionosorption, d.h. der (dissoziativen) Adsorption mit Ladungstransfer, und dem Volumenprozess, der Diffusion, unterschieden wird. In vielen Fällen ist jedoch bereits eine Differenzierung dieser beiden Anteile schwierig.

4. Zinnoxid

4.1. Materialeigenschaften

4.1.1. Kristallstruktur

Zinn(IV)oxid kristallisiert in der tetragonalen Rutil-Struktur mit der Raumgruppe $P4/2mm$ [58]. Abbildung 4.1 zeigt die Elementarzelle von SnO_2 , die aus zwei Zinn-Kationen und vier Sauerstoff-Anionen aufgebaut ist. Die Gitterparameter betragen $a=b=4,737 \text{ \AA}$ und $c=3,185 \text{ \AA}$ [58]. In der Natur kommt SnO_2 als Mineral vor, das als Kassiterit bezeichnet wird. Natürliches SnO_2 zeigt in der Regel einen hohen Grad an Verunreinigungen, so dass für wissenschaftliche Untersuchungen synthetische Einkristalle verwendet werden. Die Herstellung von SnO_2 Einkristallen ist über die Gasphasen-Transport-Methode möglich, die z.B. von Thiel [59] beschrieben wird, und ein hohes Maß an technischem Aufwand erfordert. In der Anwendung wird daher praktisch ausschließlich polykristallines SnO_2 eingesetzt.

Neben Zinn(IV)oxid existiert auch eine weitere Form, das Zinn(II)oxid SnO . Für SnO werden in der Literatur drei verschiedene Modifikationen beschrieben, die allgemein bekannte Form von SnO kristallisiert in der tetragonalen Struktur des PbO (Lithargit) mit der Raumgruppe $P4/nmm$ und den Gitterkonstanten $a=b=3,8029 \text{ \AA}$ und $c=4,8382 \text{ \AA}$ [60]. Von technologischer Relevanz ist SnO hauptsächlich als Ausgangsmaterial für die Herstellung von SnO_2 . Jedoch ist die Bivalenz eine wichtige Eigenschaft des Sn, wie bei der Beschreibung der SnO_2 Oberflächen deutlich werden wird.

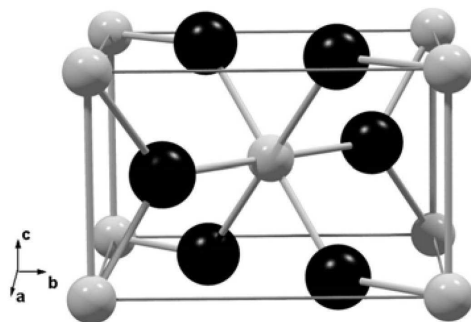


Abbildung 4.1: Elementarzelle von SnO_2 in der tetragonalen Rutil-Struktur mit der Raumgruppe $P4/2mm$. Die hellen Kugeln symbolisieren Zinn-Kationen, die dunklen Sauerstoff-Anionen (mit freundlicher Genehmigung von Robert Schafranek).

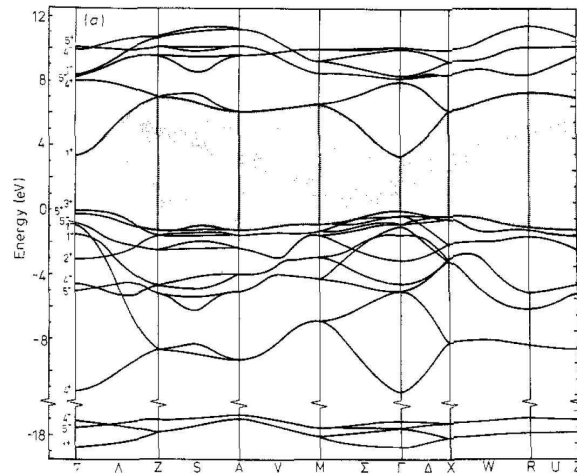


Abbildung 4.2.: Berechnete Bandstruktur von SnO₂ nach Robertson [61].

Abbildung 4.2 zeigt die von Robertson [61] berechnete Bandstruktur von SnO₂. Die charakteristischen Merkmale eines transparenten leitfähigen Oxids (n-Typ), werden anhand der dargestellten Bandstruktur von SnO₂ deutlich:

- Das Material weist eine ausreichend große Bandlücke ($>3\text{ eV}$) auf, um optische Inter-Bandübergänge zwischen Valenz- und Leitungsband im sichtbaren Spektralbereich zu verhindern.
- Das Leitungsband wird durch ein einzelnes Band mit s-Charakter gebildet, mit einer starken Dispersion am Γ -Punkt der Brillouin-Zone (freie Elektronen ähnliche Dispersion). Dadurch besitzen die Elektronen im Leitungsband eine geringe effektive Masse (hohe Beweglichkeit).
- Das Leitungsband weist eine ausreichend hohe interne Energielücke auf, um optische Intra-Bandübergänge im sichtbaren Spektralbereich zu unterdrücken.

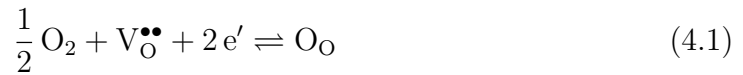
Ein weiterer wichtiger Punkt, der nicht aus der dargestellten Bandstruktur hervorgeht, ist das Vorliegen von geeigneten intrinsischen oder extrinsischen Donatoren zur Erhöhung der freien Ladungsträgerkonzentration. Ein perfekt stöchiometrisches TCO ist, aufgrund der hohen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, ein elektrischer Isolator. Die Defektstruktur von SnO₂ wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Die von Robertson [61] abgeschätzte direkte fundamentale Bandlücke beträgt 3,6 eV. Dies stimmt gut mit den bei einer Temperatur von 4 K experimentell bestimmten Werten von Kohnke [62] von 3,54 eV bzw. von Fröhlich et al. [63] von 3,57 eV für den optisch direkt verbotenen Übergang zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum am Γ -Punkt der Brillouin-Zone überein. Fröhlich et al.

[63] fanden mit Zweiphotonenspektroskopie [64] eine Γ_3^+ Symmetrie für das höchste Valenzband. Für das niedrigste Leitungsband schlossen sie auf eine Γ_1^+ Symmetrie. Dies deckt sich mit den theoretischen Ergebnissen von Robertson [61]. Die Energielücke für den niedrigsten optisch erlaubten Übergang liegt mit $\sim 3,7$ eV [65, 66] nur knapp oberhalb der fundamentalen Bandlücke. In der Literatur ist eine große Variation der Werte für die optische Bandlücke von $\sim 3,7$ -4,6 eV [65–73] zu finden, die teilweise auch auf die Dotierung (Burstein-Moss-Shift) bzw. auf eine Verunreinigung des Materials zurückzuführen ist.

4.1.2. Intrinsische Defektstruktur und Dotierung

Streng stöchiometrisches, undotiertes SnO_2 ist ein Isolator, da eine thermische oder optische Anregung von Ladungsträgern aufgrund der vergleichsweise großen Bandlücke von 3,54 eV praktisch nicht möglich ist. Die elektrische n-Leitfähigkeit in undotiertem SnO_2 wird, wie auch bei vielen anderen transparenten leitfähigen Oxiden, durch einen Sauerstoffunterschuss $\text{SnO}_{2-\delta}$ hervorgerufen [28, 74–76]. Eine p-Leitung von SnO_2 ist nicht bekannt. Als dominierender intrinsischer Donator-Defekt ist in der Literatur die zweifach ionisierte Sauerstoffleerstelle $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ etabliert [28, 73–77]. Das entsprechende Defektgleichgewicht von intrinsischem SnO_2 mit Sauerstoff der Atmosphäre wird beschrieben durch:



Für diese Reaktionsgleichung ergibt sich die Gleichgewichtskonstante zu:

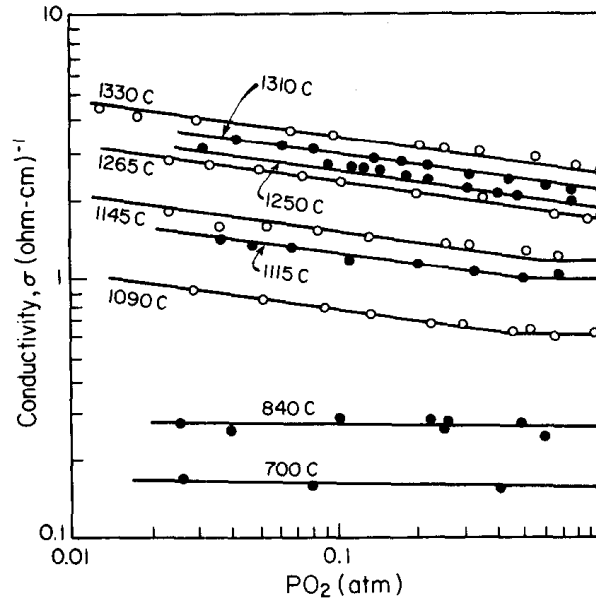
$$k = \frac{[\text{O}_{\text{O}}]}{[\text{O}_2]^{1/2} [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] [e']^2} \quad (4.2)$$

Unter Verwendung der Neutralitätsbedingung $2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [e']$ und der Verwendung des Partialdruckes bzw. der Konzentration anstelle der Aktivität folgt hieraus für die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffdruck:

$$n = [e'] = k^* \cdot (p\text{O}_2)^{-1/6} \quad (4.3)$$

In Abbildung 4.3 ist die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit undotierter SnO_2 Einkristalle vom Sauerstoffpartialdruck bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Bei hohen Temperaturen zeigt der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit, unter Voraussetzung einer konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit, eine Variation der Ladungsträgerkonzentration gemäß Gleichung 4.3. Dies spricht für einen

Abbildung 4.3: Elektrische Leitfähigkeit undotierter SnO_2 Einkristalle als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei verschiedenen Temperaturen (aus [74]).



Sauerstoffleerstellen-Mechanismus in undotiertem SnO_2 . Für niedrigere Temperaturen ist praktisch keine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks zu erkennen. Wie in dieser Arbeit deutlich werden wird, ist dies mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine oberflächenkontrollierte Behinderung des Sauerstoffaustauschs des SnO_2 bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen bedingt (s. Kapitel 8 und 9). Für die Defektniveaus der Sauerstoffleersteile in SnO_2 wurden mittels Hall- und elektrischer Leitfähigkeitsmessungen bei tiefen Temperaturen Ionisationsenergien von 30 und 150 meV gefunden [74].

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wird SnO_2 in der Regel dotiert. Am weitesten verbreitet ist dabei die Dotierung mit Fluor oder Antimon, wobei durch die Dotierung mit F höhere elektrische Leitfähigkeiten erzielt werden [1, 68, 73]. Im Falle der Sb-Dotierung wird ein 4-wertiges Zinn-Kation durch ein 5-wertiges Sb-Kation ersetzt. Die Ladungsträgerkonzentration n wird dann vorgegeben durch:

$$[\text{Sb}_{\text{Sn}}^\bullet] = n \quad (4.4)$$

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass Sb in SnO_2 ebenfalls in der Oxidationsstufe +III auf Kationen-Plätzen auftreten und somit auch als Akzeptor wirken kann [78–80].

Die Dotierung mit F erfolgt durch die Substitution von 2-wertigem Sauerstoff auf dem Anionen-Gitter:

$$[\text{F}_\text{O}^\bullet] = n \quad (4.5)$$

Bei ausreichend hoher extrinsischer Dotierung ist der (intrinsische) Beitrag von

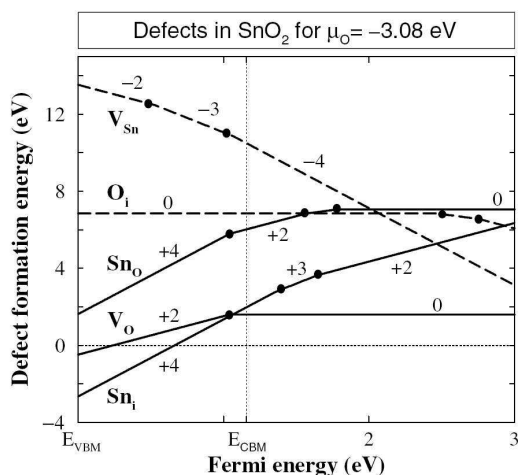


Abbildung 4.4: Bildungsenthalpien intrinsischer Punktdefekte in SnO_2 gegen Fermienergie unter stark reduzierenden Bedingungen (aus [27]).

Sauerstoffleerstellen zur Ladungsträgerkonzentration vernachlässigbar. Als maximale Löslichkeit von Sb in Volumenproben von SnO_2 werden in der Literatur ~ 3 Kat.-% angegeben [73, 79]. Demgegenüber scheint Sb in nano-skalischem SnO_2 deutlich besser löslich zu sein. Hier wurden Löslichkeiten auf dem Kationen-Gitter von bis zu ~ 20 Kat.-% berichtet [81–83]. Die genaue Ursache für die drastisch höhere Löslichkeit von Sb in nano-skalischem SnO_2 ist gegenwärtig nicht eindeutig geklärt. Besonders für hohe Sb Gehalte in SnO_2 tritt neben Sb^{5+} auch eine hohe Konzentration an Sb^{3+} auf [81, 83], was zu einer (teilweisen) elektronischen Selbstkompensation beider Defekt-Typen führt.

Mögliche, die Dotierbarkeit begrenzende Kompensationsmechanismen, wie in Abschnitt 2.3 bereits für ZnO angerissen, sind für SnO_2 nur wenig untersucht. Ebenso sind die verfügbaren theoretischen Untersuchungen zur intrinsischen Defektstruktur von SnO_2 nicht einheitlich [27, 28, 77, 84]. Abbildung 4.4 zeigt den mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechneten Verlauf der Bildungsenthalpien verschiedener intrinsischer Punktdefekte in SnO_2 in Abhängigkeit von der Fermienergie. Wie auch bei den experimentellen Untersuchungen beobachtet, ist die Bildung von Sauerstoffleerstellen V_O gut möglich. Allerdings sollte gemäß Abbildung 4.4 die Bildung von Sn_I sogar in höherem Maße möglich sein. Unter den hier geltenden stark reduzierenden Bedingungen ist die Bildung kompensierender Akzeptor-Defekte praktisch nicht möglich. Ein generelles Problem der „klassischen“ DFT ist jedoch die starke Unterschätzung der Bandlücke, die auch hier mit 1,16 eV gegenüber dem experimentellen Wert von 3,54 eV [62] deutlich zu gering ausfällt. Die kritische Frage ist nun, ob die Umladungspunkte der Defekte in gleichem Maße wie die Bandlücke korrigiert werden müssen, oder sich der Abstand zwischen Umladungspunkt und Bandkanten ändert.

Unter oxidierenden Bedingungen wird sich die Bildungsenthalpie von kompensierenden Akzeptor-Defekten gegenüber dem Verlauf in Abbildung 4.4 erniedrigen, während die Bildungsenthalpie von Donator-Defekten ansteigen wird. Aktuelle Berechnungen unter Verwendung der Hybrid-DFT, bei der ein sog. Hybridfunktional als Austauschkorrelationsfunktional verwendet wird, zeigen jedoch, dass selbst unter stark oxidierenden Bedingungen eine Kompensation in SnO_2 erst für extrem hohe Fermi-Niveau-Positionen zu erwarten ist [84]. Für diese „moderne“ Form der DFT tritt das klassische „Bandlücken-Problem“ nicht bzw. nur schwach auf [85, 86]. In diesem Verhalten unterscheidet sich dotiertes SnO_2 deutlich von anderen TCOs wie ITO [26] bzw. ZnO:Al [25], die eine ausgeprägte Kompensation unter oxidierenden Bedingungen zeigen (s. hierzu auch Ergebnisse in Kapitel 7 und 8, sowie Abbildung 7.23). Weiterhin wird die Sauerstoffleerstelle als dominierender Donator-Defekt in undotiertem SnO_2 gefunden, während Sn_i hohe Bildungsenthalpien aufweist.

4.1.3. Oberflächenstruktur

Die Zusammensetzung und Struktur von SnO_2 Oberflächen wurde sowohl experimentell als auch theoretisch an verschiedenen niedrig indizierten Einkristall-Oberflächen untersucht. Ein breiter Überblick hierzu ist in [33] zu finden. Eine Vielzahl an Berichten aus der Literatur zeigt, dass viele der an einkristallinen Oberflächen gewonnenen Erkenntnisse gut auf das Verhalten polykristalliner SnO_2 Schichten übertragbar sind (vgl. z.B. [33, 68, 78, 79, 88, 89]).

Abbildung 4.5 zeigt die mit niederenergetischer Ionenstreu-Spektroskopie (*low energy ion scattering spectroscopy*, LEISS) gemessene Veränderung der Oberflächenzusammensetzung verschiedener SnO_2 Oberflächen mit steigender Temperatur. Die Proben wurden, ausgehend von oxidierten Oberflächen, unter Ultrahochvakuum-Bedingungen geheizt. Für alle Oberflächen wird mit steigender Temperatur eine Abnahme des Sauerstoff-Signals zusammen mit einem Anstieg des Sn-Signals beobachtet. Eine genaue Quantifizierung der Anteile von Sauerstoff und Zinn ist jedoch schwierig, da bereits durch die Messung selbst eine leichte Reduktion der Oberflächen bewirkt wird. Dennoch besagen die Ergebnisse der LEISS, dass reduzierte Oberflächen eine im wesentlichen metallische Terminierung aufweisen, während oxidierte Proben Sauerstoff-terminierte Oberflächen besitzen.

Der Unterschied zwischen oxidiert und reduzierter Terminierung von SnO_2 Oberflächen wird auch in Valenzband-Photoemissionsspektren deutlich, was in Abbildung 4.6 am Beispiel der SnO_2 (110) Oberfläche dargestellt ist. Für reduzierte SnO_2

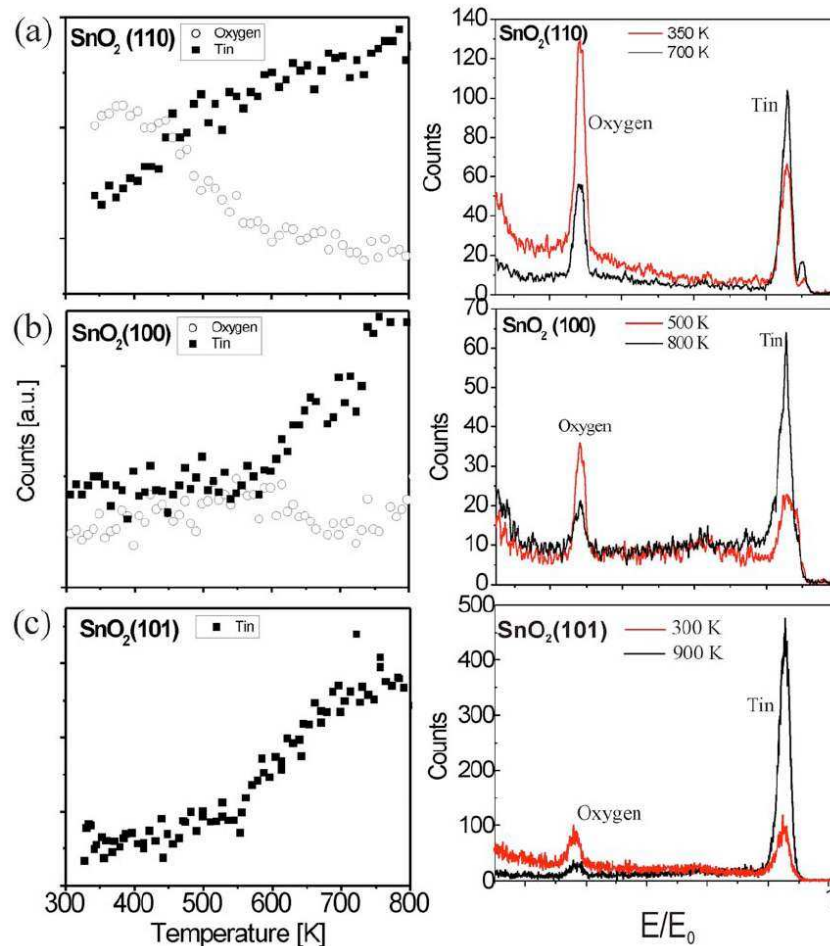
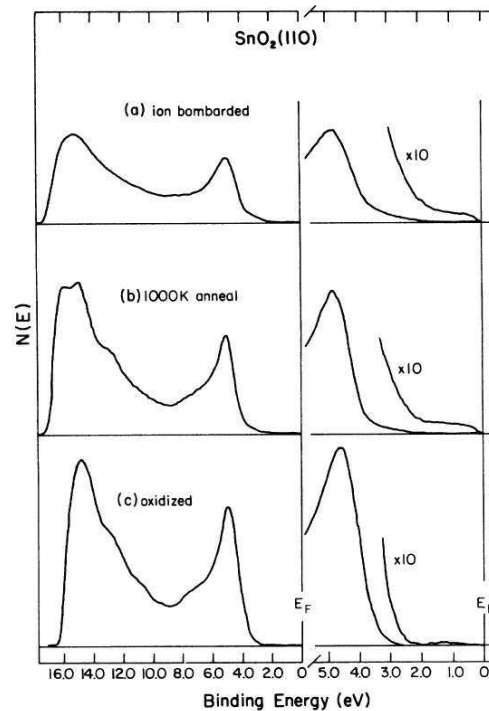


Abbildung 4.5.: Mittels niederenergetischer Ionenstreu-Spektroskopie (*low energy ion scattering spectroscopy*, LEISS) gemessene Veränderung der Oberflächenzusammensetzung verschiedener Einkristalloberflächen mit steigender Temperatur unter Ultrahochvakuum-Bedingungen. In der linken Spalte sind die Peak-Intensitäten für Sn und O dargestellt. Die rechte Spalte zeigt ausgewählte LEISS-Spektren der oxidierten und reduzierten Oberflächen (aus [87]).

Oberflächen werden zusätzliche Emissionen in der Bandlücke beobachtet, die für oxidierte Oberflächen weitgehend verschwinden. Die zusätzlichen Zustände werden in der Literatur übereinstimmend auf das Vorliegen von effektivem Sn^{2+} direkt an der Oberfläche zurückgeführt [79, 87, 89–93].

Am Beispiel der SnO_2 (110) Oberfläche lässt sich das Entstehen der Sn^{2+} Zustände gut verstehen. Abbildung 4.7 zeigt die Struktur dieser Oberflächen jeweils in der oxidierten und reduzierten Terminierung. Im Volumen des SnO_2 wird Sauerstoff 3-fach von Zinn koordiniert, während jedes Zinn 6-fach mit Sauerstoff koordiniert ist. An der Oberfläche liegen zusätzlich Reihen von 5-fach koordiniertem Sn vor. Für den Sauerstoff existieren an der Oberfläche ebenfalls zwei unterschiedliche Arten von Plätzen: 2-fach koordinierter, sog. Brückensauerstoff, sowie 3-fach koordinier-

Abbildung 4.6: UV-angeregte Photoelektronenspektren der reduzierten (a und b) und oxidierten (c) SnO_2 (110) Oberfläche. In den Spektren der reduzierten Oberfläche (a und b) sind zusätzliche Emissionen in der Bandlücke erkennbar, die für die oxidierte Probe (c) weitgehend verschwunden sind (aus [90]).



ter *in-plane* Sauerstoff. Formal entspricht diese Situation der Zusammensetzung SnO_2 mit Sn in der Oxidationsstufe +IV. Entsprechend wird die perfekt oxidierte Oberfläche auch als stöchiometrisch bezeichnet. Durch das Entfernen des Brückensauerstoffs und jeder zweiten Reihe von *in-plane* Sauerstoff an der SnO_2 (110) Oberfläche, wird die Koordination der Sn-Kationen direkt an der Oberfläche auf drei erniedrigt. Der Sauerstoff an der Oberfläche liegt nun ebenfalls nur 3-fach koordiniert vor. Formal entspricht dies der Zusammensetzung SnO für die oberste Lage mit Sn in der Oxidationsstufe +II. Ein entsprechender Mechanismus gilt auch für die (100) und (101) Oberfläche, an denen vergleichbare Bildungsverhältnisse vorliegen [87].

4.1.4. Dünnschichtverfahren

In der technologischen Anwendung wird SnO_2 überwiegend als Schicht-Material eingesetzt. Im Folgenden sollen daher kurz die wichtigsten kommerziell verwendeten Dünnschichtverfahren im Hinblick auf die elektrischen und optischen Eigenschaften, sowie der Morphologie der damit hergestellten SnO_2 Schichten, verglichen werden.

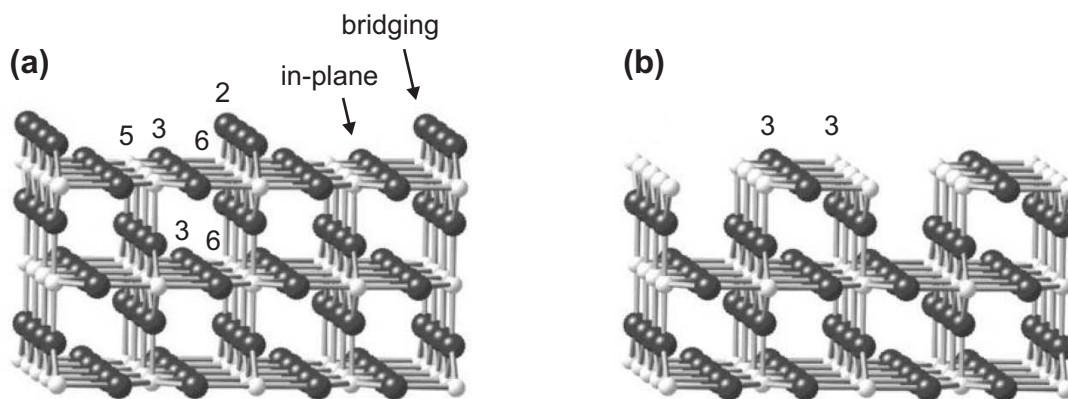
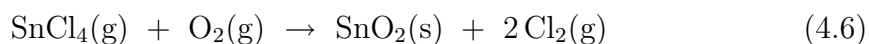


Abbildung 4.7.: *Ball-and-stick* Modell der vollständig oxidierten (a) und vollständig reduzierten (b) SnO_2 (110) Oberfläche. Die Zahlen geben die Koordination des Sn (helle Kugeln) und O (dunkle Kugeln) wieder (aus [87]).

Chemische Gasphasen-Abscheidung (CVD)

Bei der chemischen Gasphasen-Abscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) reagieren Vorläufer-Verbindungen, sogenannte Prekursoren, auf der Oberfläche eines Substrats zu dem gewünschten Schichtmaterial [94]. Die Prozessparameter hängen dabei stark von den Eigenschaften der verwendeten Prekursoren ab. Dabei sollten die Prekursoren möglichst nicht schon in der Gasphase miteinander reagieren. Oft werden inerte Trägergase wie N_2 oder Ar zur Unterstützung des Transports der verdampften Prekursoren zum Substrat verwendet. In vielen Fällen wird das Substrat daher geheizt, um die Reaktion der Prekursoren zu aktivieren, allerdings können auch andere Formen der Aktivierung angewendet werden (z.B. Plasma-unterstützte CVD). Eine Voraussetzung ist die gute Verdampfbarkeit der Prekursoren, so dass in der Regel metallorganische Verbindungen zum Einsatz kommen. Die gebräuchlichsten Ausgangsstoffe zur Herstellung von SnO_2 Schichten über CVD sind: Zinn-Tetra- und -Dichlorid [68, 95, 96], Tetramethyl-Zinn [68], Dimethyl-Zinn-Dichlorid [97] und Dibutyl-Zinn-Diacetat [98]. Durch die Reaktion von beispielsweise gasförmigem Zinn-Tetrachlorid mit Sauerstoff wird SnO_2 gebildet:



Bei dieser Reaktion muss das entstehende Chlorgas abgeführt werden. Dies verdeutlicht auch einen der großen Nachteile der CVD. In den meisten Fällen sind die bei der CVD entstehenden Nebenprodukte giftig bzw. umweltgefährdend und chemisch äußerst aggressiv, wie in diesem Beispiel, bei dem Chlorgas gebildet wird. Dies hat auch einen technologisch negativen Einfluss auf die Eigenschaften der mit dieser Methode hergestellten Schichten. Für viele (opto)elektronische Anwendungen, wie

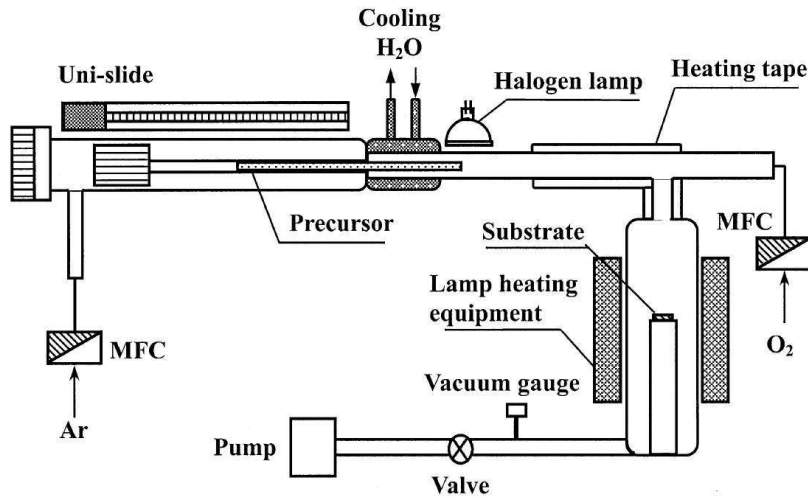


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellung eines CVD Reaktors. Der Transport des Prekursors wird hier durch einen Ar Strom unterstützt (aus [100]).

z.B. in organischen Leuchtdioden oder Displays, sind glatte Oberflächen zur Vermeidung von Spannungsüberhöhungen am Halbleiter/TCO-Kontakt unabdingbar [99]. Mit CVD hergestellte Oberflächen zeigen in der Regel eine vergleichsweise hohe Rauigkeit, was sie für den Einsatz in solchen Bauteilen ungeeignet macht.

Ungeachtet der genannten Nachteile ist die CVD in der kommerziellen Anwendung, nicht zuletzt wegen ihres relativ geringen Kostenaufwands, auch für die Herstellung von TCO-Schichten weit verbreitet [94]. Außerdem können auch komplizierte Strukturen mittels CVD beschichtet werden, da hier praktisch keine Abschattungseffekte auftreten. Darüber hinaus kann durch die geschickte Wahl der Ausgangsstoffe eine vergleichsweise einfache Dotierung von TCO Schichten erreicht werden. So ist die F-Dotierung von SnO_2 mittels CVD ohne weiteres möglich, da die hierbei entstehenden aggressiven Nebenprodukte (meist HF(g) und $\text{F}_2(\text{g})$) relativ einfach abgeführt werden können [94]. Abbildung 4.8 zeigt den schematischen Aufbau eines typischen CVD Reaktors.

Spray-Pyrolyse

Die Spray-Pyrolyse ist eine vergleichsweise kostengünstige und einfache Methode für die Massenproduktion von großflächigen Beschichtungen in industriellem Maßstab. Auch ein Großteil der in der Literatur untersuchten TCO Filme wurde mit dieser Technik hergestellt, wobei der Fokus dabei in den meisten Fällen auf einer iterativen Verbesserung der Schichteigenschaften in Vielzahlexperimenten liegt. Ei-

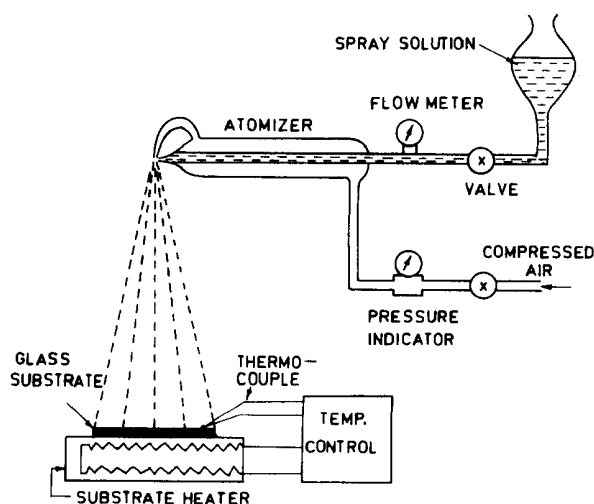


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Spray-Pyrolyse-Systems. Als Transportgas für die Ausgangslösung wird hier Pressluft verwendet (aus [69]).

ne Übersicht hierzu ist beispielsweise in den Arbeiten von Granqvist [4], Hartnagel [1] oder Chopra [68] zu finden.

Die Methode der Spray-Pyrolyse basiert auf der pyrolytischen Zersetzung einer gelösten metallischen Verbindung beim Sprühen auf ein vorgeheiztes Substrat. In vielen Fällen werden, wegen ihrer guten Löslichkeit, Metall-Chloride als Ausgangsmaterialien verwendet, die mit Wasser gut zu Oxiden umgesetzt werden können. Für die Herstellung von SnO_2 ist dies:



Auch hier kann relativ einfach, durch den Zusatz von z.B. HF oder SbCl_5 , eine Dotierung des SnO_2 erreicht werden [1, 4].

Abbildung 4.9 zeigt den schematischen Aufbau eines Spray-Pyrolyse-Systems. Die Zerstäubung der chemischen Lösung erfolgt an der Spray-Düse mit Hilfe eines Trägergases (hier Pressluft). Wichtige Prozessparameter sind der Druck des Trägergases, sowie der Fluss an Lösung. Durch eine Heizung wird das Substrat auf konstanter Temperatur gehalten. Eine großflächige Beschichtung kann durch Rastern bewerkstelligt werden, wobei entweder das Substrat oder die Spray-Düse bewegt wird. Die Schicht-Eigenschaften können dabei stark von der Geometrie des Aufbaus beeinflusst werden.

Neben den genannten Vorteilen bietet die Methode der Spray-Pyrolyse auch einige signifikante Nachteile. Diese entsprechen zum Teil denen der zuvor behandelten chemischen Gasphasen-Abscheidung. So zeigen mit Spray-Pyrolyse hergestellte Schichten eine für manche Anwendungen zu hohe Rauigkeit. Ebenso ist die Homogenität und chemische Reinheit der Schichten in vielen Fällen problematisch.

Für die Herstellung von Schichten mit guter kristalliner Qualität sind außerdem in der Regel vergleichsweise hohe Substrattemperaturen erforderlich.

Magnetron-Kathodenzerstäubung

Die Methode der Magnetron-Kathodenzerstäubung wird schon seit einiger Zeit erfolgreich für die großflächige industrielle Herstellung von TCO Schichten eingesetzt [101]. Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden ebenfalls mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen dieser Methode sind in Kapitel 5.1 zu finden.

Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Dünnschicht-Verfahren handelt es sich bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung um eine Vakuum-Methode. Aufgrund seines aggressiven Verhaltens kann HF, das in der Spray-Pyrolyse und CVD erfolgreich als Dotierstoff zur Herstellung von $\text{SnO}_2\text{:F}$ verwendet wird, nicht bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung eingesetzt werden. Die Dotierung erfolgt daher überwiegend durch Sb. Prinzipiell werden bisher jedoch deutlich höhere Leitfähigkeiten für $\text{SnO}_2\text{:F}$ Filme erzielt. Versuche, SnO_2 mit alternativen F-Quellen über die Magnetron-Kathodenzerstäubung herzustellen, blieben bisher erfolglos [73, 102]. Die Herstellung von hochdotierten SnO_2 Schichten wird daher in der industriellen Anwendung durch CVD oder Spray-Pyrolyse-Verfahren realisiert, wobei die Magnetron-Kathodenzerstäubung für hochdotierte TCO-Materialien wie ZnO:Al oder ITO dominiert. Aufgrund seiner hohen chemischen und thermischen Stabilität wären jedoch auch hochdotierte, glatte SnO_2 Schichten für viele Anwendungen, wie z.B. CdTe-Dünnschichtsolarzellen oder (organische) Displays von großem Interesse.

Für die Anwendung als transparentes Elektroden-Material wird eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Transmission im optischen Spektralbereich gefordert. Abbildung 4.10 gibt einen Überblick über die mit verschiedenen Methoden und Dotierstoffen erzielbaren elektrischen Leitfähigkeiten und Transmissionsvermögen von SnO_2 Filmen. Es sei hierbei angemerkt, dass die Transmission von Materialien von der Wellenlänge (Energie) des einfallenden Lichts abhängt. In vielen Fällen wird die Transmission jedoch ohne die Wellenlänge des Lichts angegeben. Darüber hinaus hängt die gemessene Transmission auch von der Schichtdicke des untersuchten Materials ab, die in vielen Fällen ebenfalls nicht genannt wird. Eine Vergleichbarkeit der in der Literatur verfügbaren Daten ist daher oft nur unter Einschränkungen möglich.

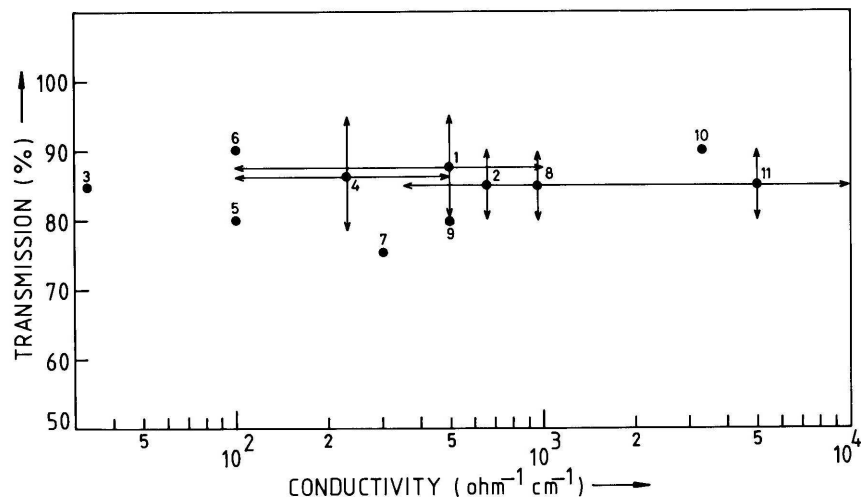


Abbildung 4.10.: Transmission und Leitfähigkeit dotierter und undotierter SnO_2 Filme, hergestellt mit verschiedenen Methoden. Undotiert: (1) CVD, (2) Spray-Pyrolyse, (3) Verdampfung, (4) Kathodenzerstäubung, (5) Badabscheidung (stromlos), (6) Anodisierung, (7) Laser-Verdampfung. Dotiert: (8) $\text{SnO}_2\text{:Sb}$: Spray-Pyrolyse, (9) $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Kathodenzerstäubung, (10) $\text{SnO}_2\text{:F}$ CVD, (11) $\text{SnO}_2\text{:F}$ Spray-Pyrolyse. Die Pfeile geben die Variation vergleichbarer Datensätze an (aus [1]).

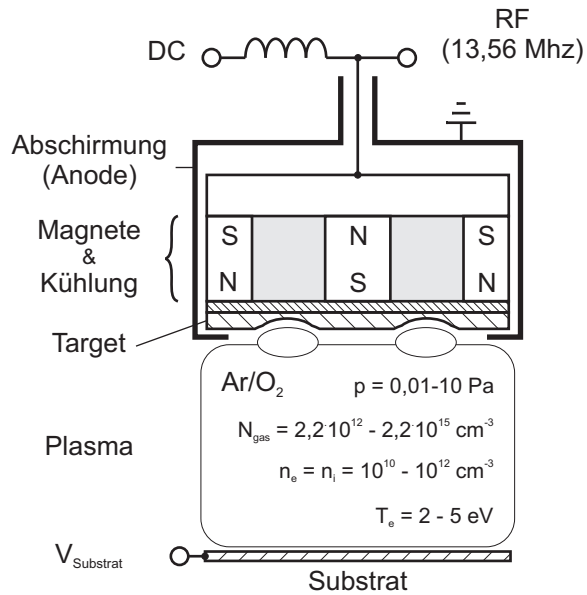
5. Experimentelle Methodik

5.1. Magnetron-Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung [101] handelt es sich um ein PVD-Verfahren (engl. *physical vapor deposition*). Dabei wird in der Nähe des zu zerstäubenden Materials eine anormale Glimmentladung gezündet, bei der die gesamte Kathodenfläche durch die Entladung bedeckt wird. Geladene Ionen des Plasmas können auf das Material beschleunigt werden und dort bei hinreichend großer Energie Partikel heraus schlagen bzw. zerstäuben (engl. *to sputter*). Das zerstäubte Material kann an einem anderen Ort kondensieren und eine Schicht bilden.

Der Aufbau einer planaren Magnetron-Kathode, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam, sowie die Anordnung von Plasma und Substrat in der sog. Diodenanordnung sind in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt. Das zu zerstäubende Material wird als *Target* bezeichnet und dient als Kathode. Als Anode wird eine das Magnetron umfassende Abschirmung verwendet, die, ebenso wie die Kammer, geerdet ist. Unterhalb des Target sind Permanentmagnete derart angeordnet, dass die magnetischen Feldlinien oberhalb des Targets geschlossen sind (*balanced magnetron*). Da sich das Target durch den Ionenbeschuss während des Betriebs aufheizen kann, ist das Magnetron mit einer Wasserkühlung ausgestattet. Als Prozessgas kommt vorwiegend das inerte Edelgas Argon zum Einsatz [101, 104]. Die Anregung der Glimmentladung kann über Gleichstrom (DC) als auch mit Hilfe eines Radiofrequenz-Wechselfeldes (RF) erfolgen [101]. Die Strom-Spannungs-Kennlinie verzeichnet hierbei eine Zunahme des Stroms bei steigender Spannung [105]. Die Methode der Magnetron-Kathodenzerstäubung, d.h. die zusätzliche Verwendung eines magnetischen Feldes, geht ursprünglich auf eine Arbeit von Penning zurück [106]. Während der Magnetron-Kathodenzerstäubung wird das Plasma durch die Kombination von elektrischen und magnetischen Feldern auf einen Bereich in der unmittelbaren Nähe des Targets konzentriert. Dabei wird die Magnetstärke in der Regel so gewählt, dass die Elektronen stark beeinflusst werden, während die Ionen des Plasmas aufgrund ihrer deutlich höheren Masse

Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau einer Magnetron-Kathode mit geschlossenen magnetischen Feldlinien (balanced). Ebenfalls angegeben sind typische Werte für die Gasdichte N_{Gas} , sowie die Dichte von Ionen n_i bzw. Elektronen n_e und der Elektronentemperatur T_e . In der Regel wird Ar bzw. Ar/O₂ als Prozessgas verwendet (nach Ellmer [103]).



kaum einen Einfluss spüren. Durch die Kombination der Felder wird den Elektronen eine Spiralbahn aufgezwungen [107]. Aufgrund der Spiralbahn erhöht sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Gasatome in der Prozessatmosphäre durch Elektronen deutlich. Die Entladung kann hierdurch bei vergleichsweise niedrigeren Drücken und höheren Stromdichten aufrecht erhalten werden. Die Zerstäubungsrate erhöht sich dadurch gegenüber einer Kathode ohne Magnetfeld um 1-2 Größenordnungen [101, 108], was gleichzeitig einen deutlichen Anstieg der Depositionsrate auf dem Substrat zur Folge hat. Durch das Magnetfeld erhält das Plasma die für die Magnetron-Kathodenzerstäubung typische Torus-artige Form. Diese Konzentration des Plasmas führt zu einem inhomogenen Materialabtrag vom Target. Auf dem Target bildet sich daher durch die Zerstäubung ein Erosionsgraben (engl. *race track*).

Die Vorgänge innerhalb von Plasmen sind aufgrund der zahlreichen unterschiedlichen, energetischen Spezies im System äußerst komplex. Bei einem Plasma handelt es sich um ein quasineutrales Gas, in dem neutrale Atome, Ionen und Elektronen nebeneinander existieren. Dabei können die Ionen und Atome außerdem in verschiedenen angeregten Zuständen vorliegen. Der Ionisationsgrad von Plasmen bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung liegt typischerweise im Bereich von 10^{-4} [101] bis 10^{-3} [103]. Chapman zählt für die grundlegende Beschreibung der Vorgänge innerhalb eines Plasmas eine Vielzahl von Teilprozessen auf [109]. Die wichtigsten Stoßprozesse sind hierbei: Ionisation, Anregung, elastische Streuung, Relaxation und Rekombination. Weitere Stoßprozesse sind in erster Linie nur bei der genauen Betrachtung von Teilprozessen relevant. Für jeden der Prozesse lässt sich ein Wechselwirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie und dem

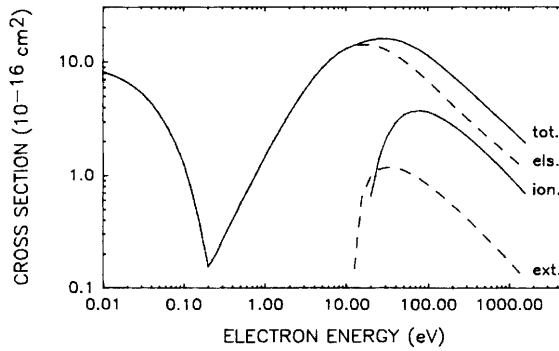


Abbildung 5.2: Wechselwirkungsquerschnitte für Stöße von Elektronen mit neutralen Argon-Atomen in Abhängigkeit der Elektronenenergie (aus [113]). els.: elastische Streuung; ion.: Ionisierung; ext.: alle weiteren Prozesse; tot.: Gesamtstoßquerschnitt.

Stoßpartner definieren. Abbildung 5.2 zeigt beispielhaft die verschiedenen Wechselwirkungsquerschnitte für den Stoß von Elektronen mit neutralen Argon-Atomen in Abhängigkeit der kinetischen Elektronenenergie. Das Einsetzen der Ionisation der Argon-Atome ist bei einer Energie von ~ 10 eV zu erkennen, was in relativ guter Übereinstimmung mit der Ionisationsenergie von Argon von ~ 16 eV [101, 109] ist. Für geringe Elektronenenergien zeigt Argon eine hohe Durchlässigkeit, d.h. einen niedrigen Stoßquerschnitt. Diese als Ramsauer-Effekt bezeichnete Eigenschaft ist typisch für Edelgase und wird auf die Streuung von langsamen Elektronen am Atompotential zurückgeführt [110, 111]. Die vollständige Beschreibung dieses Effekts beinhaltet relativistische Elektron-Austausch- sowie Spin-Polarisationseffekte [112].

Für die Zerstäubung und Deposition des Films ist die Potentialverteilung zwischen Target und Substrat von großer Bedeutung. Sie bestimmt die Energieverteilung der Ionen und Neutralteilchen, die bei der Schichtbildung beteiligt sind. Die Potentialverteilung, und somit auch die Energieverteilung der Partikel, hängt von vielen externen Parametern, wie beispielsweise Prozessdruck, Leistung, Magnetfeld, oder Anregung über Gleichstrom oder Radiofrequenz-Wechselfeld, ab. In Abbildung 5.3 sind die Potentialverläufe zwischen Target und Substrat für DC und RF angeregte Plasmen dargestellt. Rein qualitativ ähneln sich die Potentialverläufe für beide Fälle, haben jedoch einen unterschiedlichen Ursprung.

Die DC-Entladung wird durch Sekundärelektronen aufrecht erhalten, die durch auf das Target treffende Ionen erzeugt werden. Die Intensität der Sekundärelektronenemission hängt hierbei nahezu linear von der kinetischen Energie der Ionen ab [114, 115], weshalb hohe Spannungen V_{DC} am Target während des Betriebs notwendig sind. Die Spannung V_{DC} wird hierbei von außen an die Kathode angelegt. Aufgrund des permanenten Entladungsstroms ist die DC-Magnetron-Kathodenzerstäubung nur für leitfähige Target-Materialien möglich. Sekundärelektronen können zusätzlich auch durch Elektronen, Neutralteilchen oder Photonen er-

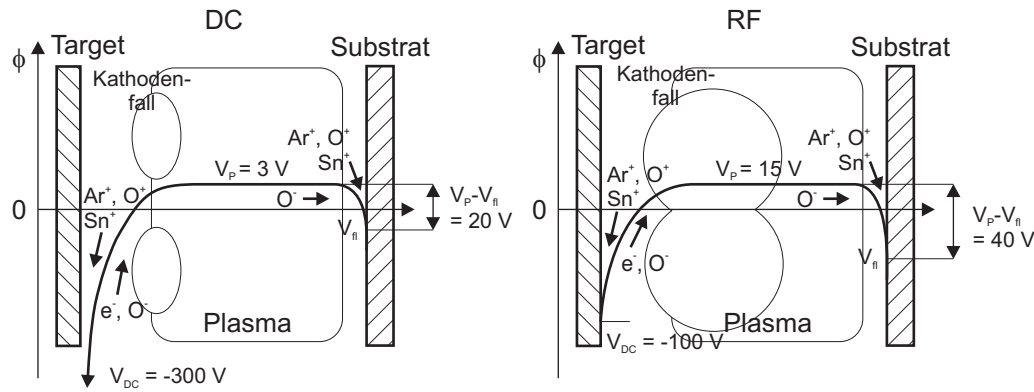


Abbildung 5.3.: Potentialverlauf zwischen Target (Kathode) und Substrat für DC- und RF-Anregung mit typischen Werten (nach Ellmer [103]). V_P ist das Plasma-Potential, V_{DC} die angelegte Spannung bzw. der Potentialabfall an der Kathode, V_{fl} ist das sich für ein ungeerdetes Substrat einstellende Potential (Ionenstrom=Elektronenstrom).

zeugt werden. Das elektrische Feld an der Kathode beschleunigt die Sekundärelektronen weg vom Target. Bei ausreichend großer kinetischer Energie können diese dann neutrale Atome oder Moleküle des Prozessgases ionisieren. Diese Ionen werden wiederum auf die Target-Oberfläche beschleunigt und führen dort zu einem Materialabtrag bzw. zur Emission von Sekundärelektronen. Ein Teil der Sekundärelektronen kann außerdem die Anode erreichen und dort ebenfalls die Anregung bzw. Emission von Elektronen bewirken [116]. Die für ein typisches Prozessgas aus Ar bzw. Ar/ O_2 relevanten Ionisationsenergien betragen 15,8 eV für Argon, 12,1 eV für molekularen Sauerstoff (O_2), sowie 13,6 eV für atomaren Sauerstoff (O) [101]. Je nach zerstäubtem Material sind auch noch die Ionisationsenergien der darin enthaltenen Elemente bzw. Fragmente relevant.

In einem RF-angeregten Plasma erfolgt die Ionisation durch die Oszillationen von Elektronen, die ihnen über die von außen angelegte Radiofrequenz aufgeprägt wird. In der Magnetron-Kathodenzerstäubung wird eine Frequenz von 13,56 MHz verwendet. Die Ionen können dem Wechselfeld aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Masseträgheit nicht folgen. Diese Art der Anregung ist wesentlich effektiver als die Anregung über Sekundärelektronen bei der DC-Magnetron-Kathodenzerstäubung. Entsprechend ist der Potentialabfall am Target bei der RF-Anregung kleiner. Mit RF-angeregten Plasmen können auch elektrisch schlecht bzw. nicht leitende Materialien zerstäubt werden, da aufgrund der wechselnden Polarität eine Aufladung des Targets verhindert bzw. vermindert werden kann. Dieser Effekt wurde zuerst von Robertson und Clapp berichtet [117]. Die wechselnde Polarität führt außerdem zu einer schlechteren Einschränkung der Elektronen durch das Magnetfeld, so dass die Plasmadichte vor dem Substrat deutlich erhöht ist gegenüber der DC-Anregung.

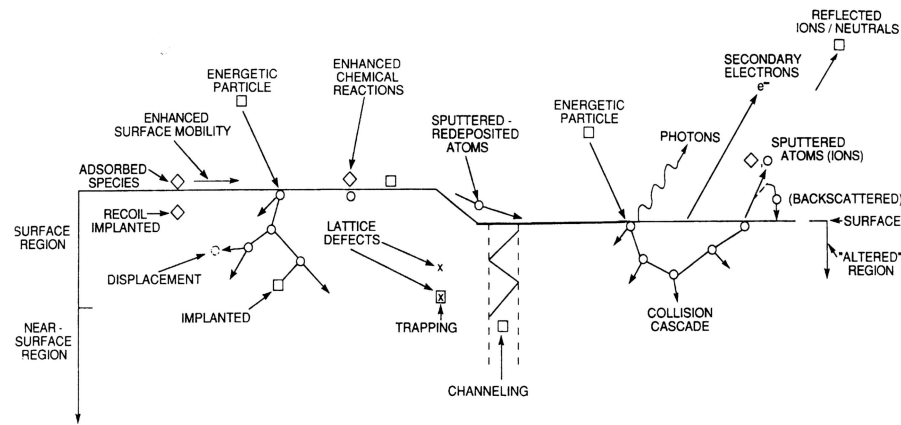


Abbildung 5.4.: Übersicht über Wechselwirkungsmechanismen von energetischen Partikeln mit Oberflächen (aus [119]).

Die Potentialverteilungen in Abbildung 5.3 entstehen bei der Verwendung eines ungeerdeten Substrats. Durch den Beschuss der Substratoberfläche mit negativen Ionen und Elektronen lädt sich dieses negativ auf, da die Ladungen nicht abfließen können. Gegenüber dem positiven Plasma-Potential V_P bildet sich daher ein negatives Potential am Substrat aus, das als *floating potential* V_f bezeichnet wird. Sobald sich das *floating potential* ausgebildet hat sind die Ströme von negativen und positiven Ladungen auf das Substrat im Gleichgewicht. Der Potentialabfall am Substrat kann durch Erden oder Anlegen einer äußeren Spannung variiert werden, um so die Schichteigenschaften gezielt zu beeinflussen. Bei zu hohen negativen Spannungen kann sogar eine Zerstäubung des Substrats erfolgen [118]. Für ein geerdetes Substrat entspricht der Anodenfall (Potentialabfall am Target) dem Plasmapotential V_P .

Eine Übersicht über den Einfluss von energetischen Partikeln auf Oberflächen gibt Abbildung 5.4. Diese Vorgänge sind sowohl für das Substrat bzw. die Filmoberfläche als auch das Target gültig. Neben der hier dargestellten Vorgänge führt der Beschuss der Oberfläche auch zu einer thermischen Belastung des Substrats. Je nach Energieverteilung der auf der Oberfläche auftreffenden Partikel sind verschiedene Prozesse dominant. Im Falle von Verbindungs-Materialien, wie z.B. TCOs, kann außerdem eine Veränderung des Targetmaterials erfolgen. Dies geht auf verschiedene Zerstäubungsraten der Elemente einer Verbindung zurück. So wird im Falle eines Metalloxids der Sauerstoff, aufgrund seiner geringeren Masse, in der Regel einfacher zerstäubt als das Metall [101, 104]. Dieser Effekt wird als *preferential sputtering* bezeichnet und führt zu einer Veränderung der Target-Zusammensetzung an der Oberfläche. Nach hinreichend langer Zeit bildet sich dabei ein stationäres

Gleichgewicht aus, so dass sich die Zusammensetzung der zerstäubten Partikel und der Target-Oberfläche angleichen [120]. Eine Variation der Prozessgaszusammensetzung ruft einen ähnlichen Effekt hervor. Daher erfolgt nach der Änderung der Prozessparameter gewöhnlich zunächst der Betrieb einer Magnetron-Kathode im „Leerlauf“, d.h. ohne Substrat. Dieser Vorgang wird als *Konditionierung* des Targets bezeichnet und dient außerdem, nach einem Bruch des Vakuums, zur Entfernung von Kontaminationen auf der Target-Oberfläche sowie zur Entgasung von Oberflächen im Inneren der Depositionskammer (Getterung) [121].

Neben den Potentialverläufen sind in Abbildung 5.3 außerdem beispielhaft die bei der Zerstäubung von SnO_2 auftretenden Ionen mit ihren zugehörigen Driftrichtungen dargestellt. Positive Ionen (z.B. Ar^+ , O^+ , Sn^+) werden im Kathodenfall ($|V_{\text{DC}}| + V_{\text{P}}$) auf das Target beschleunigt und können dort bei ausreichend großer kinetischer Energie Material zerstäuben. Elektronen und negative Ionen (z.B. O^- , O^{2-}) werden entsprechend vom Target weg beschleunigt. Negative Ionen mit ausreichend hoher kinetischer Energie können den Anodenfall überwinden und die Eigenschaften der wachsenden Schicht beeinflussen. Dieser Effekt wird als *negative ion resputtering* bezeichnet [122, 123]. Ein Beschuss mit negativen Sauerstoffionen kann beispielsweise zu einer starken Oxidation des Substrats führen [124]. Aufgrund der schlechteren Einschränkung des Plasmas tritt bei der RF-Anregung ein höherer Fluss von negativen Ionen auf das Substrat auf. Je nach Defektchemie kann dieser Effekt einen großen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften von transparenten, leitfähigen Oxidhalbleitern bzw. deren Morphologie haben [122, 123, 125–127].

Durch die Wahl der Prozessgaszusammensetzung während der Magnetron-Kathodenzerstäubung können die Eigenschaften von TCO-Schichten gezielt beeinflusst werden. So ist beispielsweise die Stöchiometrie von TCO-Filmen stark vom Sauerstoffgehalt im Prozessgas abhängig. Es ist sogar möglich, durch reaktive Magnetron-Kathodenzerstäubung, Oxidmaterialien unter Verwendung eines metallischen Targets zu erzeugen. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich keramische Oxid-Targets zum Einsatz kamen, wird an dieser Stelle nicht auf dieses Konzept eingegangen. Nähere Informationen zur reaktiven Magnetron-Kathodenzerstäubung von Oxidmaterialien finden sich z.B. in [72, 101, 103, 128–131]. Auch bei der Verwendung von oxidischen Targets hat eine Änderung der Ar/O_2 Zusammensetzung des Prozessgases einen starken Effekt auf die Eigenschaften des abgeschiedenen Films. In Abbildung 5.5 a) ist dies am Beispiel des spezifischen elektrischen Widerstands von kathodenzerstäubten $\text{ZnO}:\text{Al}$ Schichten gezeigt. Bereits eine geringe Erhöhung

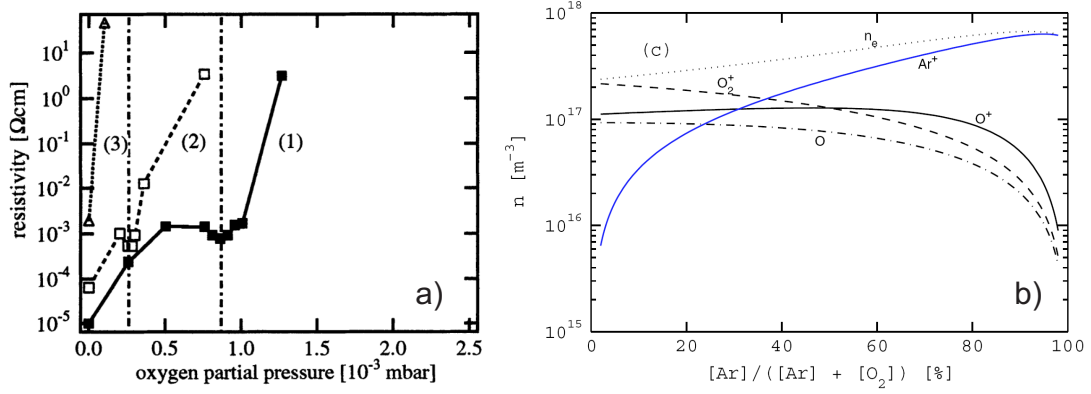


Abbildung 5.5.: a) Spezifischer elektrischer Widerstand von Magnetron-kathodenzerstäubten ZnO:Al Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. (1) ZnO:Al₂O₃ Target (RF-Anregung), (2) Zn:Al-Target (RF-Anregung), (3) Zn:Al-Target (DC-Anregung). Der Prozessdruck beträgt 0,5 Pa, die Leistung 100 W (aus [103]). b) Dichte verschiedener neutraler und positiver Spezies in einem Ar/O₂ Plasma in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung (aus [132]).

des Sauerstoffanteils im Prozessgas führt zu einem drastischen Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstands um mehrere Größenordnungen. Zum Einen lässt sich dies durch einen höheren Strom von negativen Sauerstoffionen auf den ZnO:Al Film während des Wachstums erklären (*negative ion resputtering*). Zusätzlich werden durch die Zugabe von O₂ verstärkt Zinn-Leerstellen gebildet, die als „Killer-Defekte“ in ZnO wirken und somit den spezifischen Widerstand erhöhen [25, 26].

Die Variation des Sauerstoffanteils im Prozessgas kann also in eine Änderung des effektiven Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrucks während des Wachstums einer TCO-Schicht übersetzt werden. Dabei entspricht der Sauerstoffpartialdruck in der Prozessgaszusammensetzung keinesfalls direkt dem effektiven Sauerstoffpartialdruck, der für die Einstellung des Defektgleichgewichts der hergestellten Oxidschicht verantwortlich ist. In Abbildung 5.6 ist die Abhängigkeit des effektiven Sauerstoffpartialdrucks für das Schichtwachstum in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils rein qualitativ dargestellt. Für reines Ar bzw. niedrige Sauerstoffanteile wird die Stöchiometrie des Oxids durch das Adsorptionsverhalten von Metallpartikeln und Sauerstoff bestimmt, die in etwa dem stöchiometrischen Verhältnis des Metalloxid-Targets entsprechend auf der Substratoberfläche auftreten. Allerdings zeigen Metallatome allgemein eine stärkere Wechselwirkung mit dem Substrat mit deutlich größeren Haftkoeffizienten (~ 1) als Sauerstoff [133]. Dies kann zu extrem niedrigen effektiven Sauerstoffdrücken (Metallüberschuss des wachsenden Films) in diesem Regime führen, die viele Größenordnungen unter dem der nominellen Prozessgaszusammensetzung liegen (vgl. Abschnitt 7.3). Mit steigendem Sauerstoffanteil im Pro-

Abbildung 5.6: Qualitativer Verlauf des effektiven Sauerstoffpartialdrucks für das Wachstum einer kathodenzerstäubten TCO-Schicht in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas. Die Änderung des effektiven Sauerstoffpartialdrucks kann über viele Größenordnungen erfolgen.



zessgas treten die bereits oben genannten Effekte auf, die eine deutliche Erhöhung des effektiven Sauerstoffpartialdrucks für das Schichtwachstum bewirken. Je nach Material ist der Übergangsbereich zwischen extrem reduzierenden und oxidierenden Bedingungen äußerst schmal. Eine exakte Korrelation von Sauerstoffanteil im Prozessgas und effektivem Sauerstoffpartialdruck für das Schichtwachstum von TCOs ist aufgrund der mannigfaltigen Parameter nicht möglich. Daher werden in der Praxis die Depositionparameter gewöhnlich anhand der Veränderungen der elektrischen bzw. optischen Eigenschaften optimiert.

Abschließend sollen an dieser Stelle die herausragenden Eigenschaften der Magnetron-Kathodenzerstäubung zusammen gefasst werden, die sie als großtechnische Beschichtungsmethode attraktiv machen:

- Deposition von Materialien mit hohen Sublimations- bzw. Verdampfungstemperaturen möglich
- simultane Abscheidung von Legierungen/Gemischen/Verbindungen mit stark unterschiedlichen Dampfdrücken der Einzelkomponenten möglich
- reaktive Prozessgase ermöglichen die Abscheidung von Verbindungen aus elementaren Targets (reaktives Zerstäuben).
- großflächige Beschichtung möglich (gute Skalierbarkeit)
- gute Prozess-Stabilität und -Kontrolle
- geringe Betriebskosten
- hohe Depositionsraten
- niedrige Substrattemperaturen
- niedrige Rauigkeit der Schichten bei hoher Homogenität und Dichte
- gute Adhäsion der Schichten auf Substrat

5.2. Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie (PES) handelt es sich um eine Methode mit hoher Oberflächenempfindlichkeit und chemischer Selektivität, die standardmäßig im Fachgebiet Oberflächenforschung an der Technischen Universität Darmstadt für die Charakterisierung von Halbleitergrenz- und -oberflächen eingesetzt wird [11, 12, 134–139]. Grundlage dieser Methode ist der von Albert Einstein im Jahre 1905 theoretisch beschriebene äußere Photoelektrische Effekt [140]. Zusätzlich werden in PE-Spektren auch Emissionen von Auger-Prozessen beobachtet. Im Folgenden werden lediglich die wichtigsten Grundlagen dieser Methode kurz erklärt, die für das Verständnis der nachfolgenden Untersuchungen von Nöten sind. Für weitergehende Informationen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [141–152].

5.2.1. Bindungsenergie in Photoemissionsspektren

Durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung werden gebundene Elektronen aus dem Festkörper in das Vakuumniveau angehoben und können die Oberfläche verlassen (s. Abbildung 5.7). Diese Elektronen werden als Photoelektronen (PE) bezeichnet. Die PES bildet somit die besetzten elektronischen Zustände von Festkörpern ab.

Die Bindungsenergien in PE-Spektren werden generell auf das Fermi-niveau bezogen angegeben, da die genaue Lage des Vakuumniveaus in der Regel nicht bekannt ist. Durch die elektrische Kontaktierung zwischen Probe und Analysator gleichen sich die Fermi-niveaus an. Als Referenzniveau ist das Fermi-niveau daher gut geeignet. Für die kinetische Energie der Photoelektronen am Ort der Probe gilt (Erklärung der im Folgenden verwendeten Bezeichnungen s. Abbildung 5.7):

$$E_{\text{kin}}^{\text{P}} = h\nu - E_{\text{B}}^{\text{F}} - \phi^{\text{P}} \quad (5.1)$$

Durch die Potentialdifferenz zwischen Analysator und Probe erfahren die Photoelektronen eine Beschleunigung. Damit beträgt die kinetische Energie der Photoelektronen beim Eintritt in den Analysator:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}^{\text{A}} &= h\nu - E_{\text{B}}^{\text{F}} - \phi^{\text{P}} + (\phi^{\text{P}} - \phi^{\text{A}}) \\ &= h\nu - E_{\text{B}}^{\text{F}} - \phi^{\text{A}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

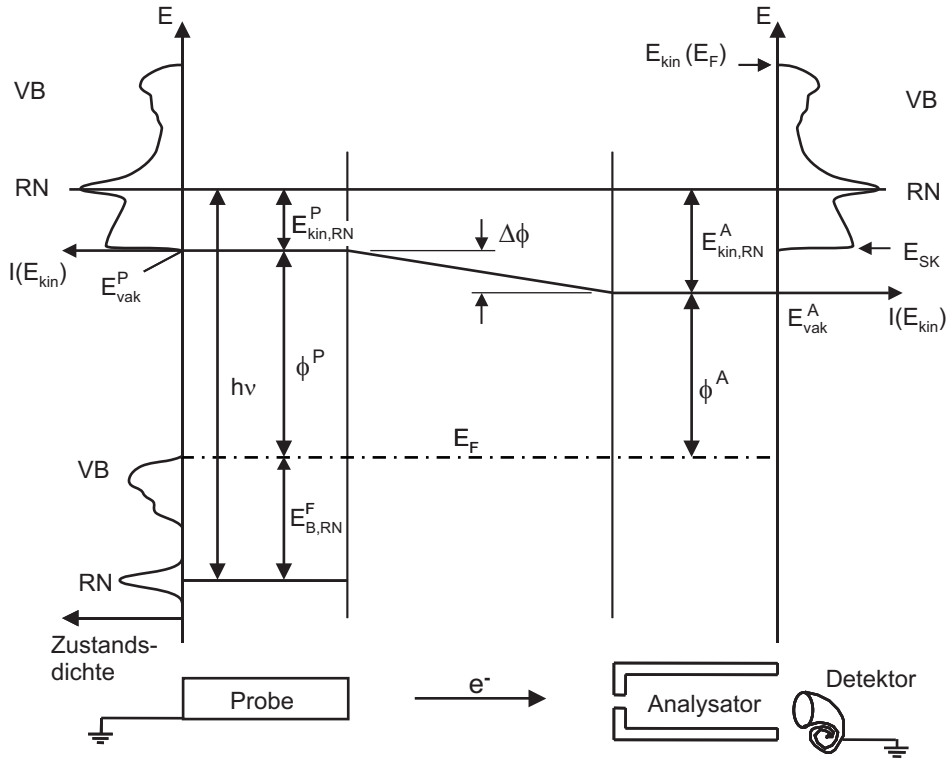


Abbildung 5.7.: Energieschema für die Photoemission und Detektion von Photoelektronen im Analysator. Die Probe (P) und der Analysator (A) stehen im elektrischen Kontakt. VB steht für Valenzbandzustände und RN für ein Rumpfniveau. Die Austrittsarbeit ist ϕ , $h\nu$ die Anregungsenergie der Strahlungsquelle, E_{vak} das Vakuumniveau, E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen, E_F das Fermi-niveau und E_B^F die Bindungsenergie bezogen auf das Fermi-niveau. E_{SK} bezeichnet die Energie der Sekundärelektronenkante.

Durch Umstellung der Gleichung ergibt sich für die Bindungsenergie der Photoelektronen bezogen auf das Fermi-niveau:

$$E_B^F = h\nu - E_{\text{kin}}^A - \phi^A \quad (5.3)$$

Die Bindungsenergie ist somit unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Durch Kalibrierung mit einer metallischen Standard-Probe kann die Austrittsarbeit des Analysators bestimmt werden. Diese wird definitionsgemäß so gesetzt, dass in PE-Spektren die Bindungsenergie Null immer die Lage des Fermi-niveaus angibt. Neben Photo- und Augerelektronen mit definierter kinetischer Energie können auch inelastisch gestreute Elektronen die Probenoberfläche verlassen. Diese sogenannten Sekundärelektronen tragen zum Untergrund in PE-Spektren bei. Mit zunehmender Bindungsenergie steigt die Intensität des Untergrundes an. Die minimale Energie, welche die Sekundärelektronen aufweisen müssen, um die Probenoberfläche verlassen zu können, ist die Austrittsarbeit der Probe. In PE-Spektren wird dies durch

den steilen Abfall der Intensität an der Sekundärelektronenkante beobachtet. Diese gibt die maximale Bindungsenergie an, bei der die Sekundärelektronen noch genügend Energie besitzen, um die Probe zu verlassen. Mit Hilfe der Bindungsenergie der Sekundärelektronenkante kann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden. Die Sekundärelektronen weisen an der Sekundärelektronenkante eine verschwindend kleine kinetische Energie auf. Durch die Potentialdifferenz zwischen Analysator und Probe werden diese beschleunigt. In der Praxis wird in der Regel ein zusätzliches Potential ϕ^{bias} angelegt, um die Zählrate zu erhöhen. Für die kinetische Energie der Sekundärelektronen an der Kante gilt dann:

$$E_{\text{kin}}^{\text{SK}} = \phi^{\text{P}} - \phi^{\text{A}} \{ +\phi^{\text{bias}} \} \quad (5.4)$$

Da die Austrittsarbeit ϕ^{A} des Analysator und das angelegte Potential ϕ^{bias} bekannt sind, kann die Austrittsarbeit der Probe ϕ^{P} direkt aus der Messung der Lage der Sekundärelektronenkante bestimmt werden:

$$\phi^{\text{P}} = h\nu - E_{\text{B}}^{\text{SK}} \{ -\phi^{\text{bias}} \} \quad (5.5)$$

5.2.2. Nomenklatur in Photoemissionsspektren

In Photoemissionsspektren werden sogenannte *Endzustands-Effekte* beobachtet. Das bedeutet, dass ein Photoelektron mit dem im Festkörper verbleibenden Photoloch wechselwirkt, und dadurch eine Änderung seiner kinetischen Energie erfährt. Einer dieser Effekte ist die Multiplett-Aufspaltung oder auch Spin-Bahn-Aufspaltung von Emissionslinien. Durch die Wechselwirkung zwischen den Gesamtdrehimpulsen ungepaarter Elektronen wird die Entartung innerhalb der Unterschalen aufgehoben. Diese Energieaufspaltung tritt auch für voll besetzte Schalen in der PES auf, da bei der Emission eines Photoelektrons ein Photoloch zurückbleibt, mit dem dieses wechselwirken kann. Das Intensitätsverhältnis zwischen den aufgespaltenen Niveaus einer Emissionslinie ist durch deren Grad der Entartung $2j+1$ gegeben. Eine Übersicht über die Parameter der Spin-Bahn-Aufspaltungen der Unterschalen gibt Tabelle 5.1.

Die Bezeichnung der Emissionslinien in PE-Spektren setzt sich aus dem Element, der Unterschale und dem Gesamtdrehimpuls des Niveaus zusammen, aus dem das Photoelektron emittiert wurde ($\langle \text{Element} \rangle \langle \text{Unterschale} \rangle_{\langle j \rangle}$). Die Sn $3d_{3/2}$ -Emission wird beispielsweise durch Photoelektronen aus der 3d-Unterschale des Sn mit einem Gesamtdrehimpuls von $j=3/2$ erzeugt.

Tabelle 5.1.: Parameter der Spin-Bahn-Aufspaltung. Der Spin-Drehimpuls wird mit s , der Bahndrehimpuls der Elektronen mit l bezeichnet. Der Gesamtdrehimpuls der Elektronen ist j .

Unterschale	l	s	$j=l+s$	Intensitätsverhältnis $2j+1$
s	0	1/2	1/2	-
p	1	1/2	1/2, 3/2	1/2
d	2	1/2	3/2, 5/2	2/3
f	3	1/2	5/2, 7/2	3/4

Für die Nomenklatur der Auger-Emissionen ist die Röntgen-Notation gebräuchlich [147]. Ein $K_1L_1L_1$ -Auger-Übergang z.B. bedeutet, dass ein Elektron aus der $1s$ -Schale ionisiert wurde und diese frei werdende Lücke durch ein Elektron aus der $2s$ -Schale aufgefüllt wurde. Die dabei frei gewordene Energie wurde auf das zweite Elektron in der $2s$ -Schale übertragen, das als Auger-Elektron ebenfalls das Atom verlässt. Teilweise werden bei der Bezeichnung der Auger-Emissionslinien auch nur die Hauptschalen (hier KLL) angegeben.

5.2.3. Oberflächenempfindlichkeit

Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in einem Festkörper (s. Abbildung 5.8) ist von ihrer kinetischen Energie abhängig und variiert nur wenig für verschiedene Materialien [144, 153, 154]. Inelastisch gestreute Photoelektronen tragen nur zum Untergrund in PE-Spektren bei. Die mittlere freie Weglänge beträgt je nach Anregungsenergie und Bindungsenergie der Photoemission nur wenige Å bis nm, was die sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit der PES erklärt. Die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen von der kinetischen Energie kann ausgenutzt werden, um durch Variation der Anregungsenergie (Synchrotron-Strahlungsquelle) die Informationstiefe der PES zu verändern. Ebenso weisen verschiedene Rumpfniveau-Emissionen aufgrund ihrer unterschiedlichen Bindungsenergien verschiedene Oberflächenempfindlichkeiten auf.

5.2.4. Chemische Verschiebung

Die Bindungsenergie von Elektronen wird durch die lokale Verteilung der sie umgebenden Elektronenhülle beeinflusst. Durch Veränderung der lokalen Elektronendichteverteilung ändert sich auch die in der PES beobachtete Bindungsenergie der Photoelektronen [144, 147]. Atome in einem höheren Oxidationszustand weisen eine größere effektive Kernladungszahl auf. Dadurch zeigen die Photoelektronen

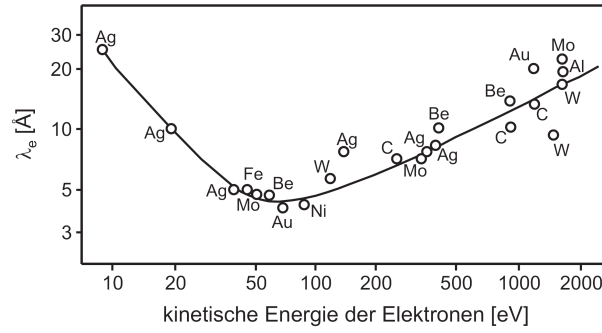


Abbildung 5.8.: Freie Weglänge λ_e in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen [153, 154].

dieses Atoms eine größere Bindungsenergie, als die eines Atoms in einem niedrigeren Oxidationszustand (siehe z.B. Abbildung 10.3 auf Seite 192). Diese Verschiebung der Bindungsenergie wird als chemische Verschiebung bezeichnet und kann zur chemischen Analyse von Festkörpern eingesetzt werden. Die Möglichkeit, zwischen verschiedenen Oxidationszuständen und chemischen Umgebungen zu unterscheiden, ist neben der ausgezeichneten Oberflächenempfindlichkeit eine weitere herausragende Eigenschaft der PES.

5.2.5. Quantitative Oberflächen-Analyse

Die Bestimmung der Zusammensetzung an der Oberfläche mittels PES erfolgt aus den integralen Intensitäten der Photoemissionslinien. Die Intensität eines Photoemissionsprozesses wird quantenmechanisch durch eine Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangs- (i) und Endzustand (f) beschrieben (*Fermis Goldene Regel*) [144]:

$$I \propto W_{fi} \propto | \langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle |^2 \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (5.6)$$

Die Delta-Funktion stellt hierbei die Energieerhaltung sicher. Der Bracket-Ausdruck gibt den Überlapp zwischen den Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands wieder. Dieses Übergangsmatrixelement entspricht dem Photoionisationswirkungsquerschnitt σ und beinhaltet Impuls-, Teilchenzahl- und Symmetrienerhaltung.

Die gemessene Intensität der Photoemissionslinie eines Elements A lässt sich dann beschreiben durch:

$$I_A \propto \sigma_a \int N_A(x, y, z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_e \cos\theta}\right) dz \quad (5.7)$$

wobei $N_A(x,y,z)$ für die Dichte von Atomen A am Ort (x,y,z) , σ_A für deren Photoionisationswirkungsquerschnitt und λ_e für die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen steht. θ bezeichnet den Winkel zwischen Oberflächennormalen (z-Richtung) und dem Eintrittsspalt des Analysators.

Die im Spektrometer letztendlich detektierte Intensität hängt zusätzlich von weiteren Gerätefaktoren wie z.B. der Transmissionsfunktion des Analysators, der Intensität der Strahlungsquelle usw. ab. Die Gerätefaktoren und Photoionisationswirkungsquerschnitte der verschiedenen Elemente werden daher als sog. atomare Empfindlichkeitsfaktoren (engl. *Atomic Sensitivity Factor*, ASF) zusammengefasst. Sie sind spezifisch für jedes Gerät und werden von den Herstellern zur Verfügung gestellt [147]. Für die Bestimmung der Konzentration n_A eines Elements A in einer Verbindung müssen alle enthaltenen Elemente N berücksichtigt werden:

$$n_A = \frac{I_A / \text{ASF}_A}{\sum_i^N I_i / \text{ASF}_i} \quad (5.8)$$

5.2.6. Schichtdickenbestimmung

Mit Hilfe der PES kann die Schichtdicke von dünnen abgeschiedenen Filmen eines anderen Materials auf einem Substrat oder von beispielsweise Oxidschichten gemessen werden. Hierbei wird die exponentielle Dämpfung der Substratmissionen mit steigender Dicke der bedeckenden Schicht (s. Gleichung 5.7) ausgenutzt. In der Praxis wird, z.B. für die Bestimmung der Aufwachsrate einer Schicht, zunächst die Intensität einer Emissionslinie des unbedeckten Substrats I_{Sub}^0 gemessen. Anschließend wird die Intensität der Substratmission nach der Deposition der Schicht I_{Sub}^d gemessen. Das Verhältnis beider integralen Intensitäten ergibt sich nach Gleichung 5.7 zu:

$$\frac{I_{\text{Sub}}^d}{I_{\text{Sub}}^0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_e \cos\theta}\right) \quad (5.9)$$

Da der Winkel θ zwischen Oberflächennormalen und Analysatoreingang, sowie die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen λ_e (vgl. Abbildung 5.8) bekannt sind, kann die Dicke d der dünnen Schicht durch Umstellen von Gleichung 5.9 direkt aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis berechnet werden:

$$d = \lambda_e \cos\theta \cdot \ln\left(\frac{I_{\text{Sub}}^0}{I_{\text{Sub}}^d}\right) \quad (5.10)$$

Die Aufwachsrate des Films ergibt sich dann aus der zeitlichen Änderung der Schichtdicke nach sukzessiven Depositionsschritten. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen (s. Abbildung 5.8) ist die Schichtdickenbestimmung mittels PES auf Schichtdicken von wenigen nm beschränkt. Gleichung 5.10 setzt außerdem das lagenförmige Aufwachsen des Films auf dem Substrat (Frank-van-der-Merwe-Wachstum) voraus.

5.2.7. Bestimmung von Bandanpassungen und Barrierenhöhen

Das Verfahren zur Bestimmung der Schottky-Barrierenhöhe an einer Halbleiter/Metall-Grenzfläche mittels Photoelektronenspektroskopie geht auf Arbeiten von Waldrop et al. zurück [155, 156]. Dabei wird ausgenutzt, dass sich der Abstand zwischen der Bindungsenergie des Valenzbandmaximums des Halbleiters (VBM) und der Rumpfniveaus (RN) während der Bildung der Grenzfläche nicht ändert [157]. Die Lage des VBM kann daher durch schrittweise Deposition aus den Verschiebungen der Bindungsenergie der Rumpfniveau-Emissionen berechnet werden. Im Folgenden soll dieses Verfahren am Beispiel der schrittweisen Deposition von Pt auf SnO_2 erklärt werden (s. Abbildung 5.9).

Die Differenz zwischen den Bindungsenergien des Rumpfniveaus (hier $\text{Sn } 3d_{5/2}$) und des Valenzbandmaximums des Halbleiter-Substrats wird zunächst für das unbedeckte Substrat bestimmt. Die Austrittsarbeit des Halbleiters ϕ_{Sub} ergibt sich aus der Lage der Sekundärelektronenkante (SEK). Mit steigender Depositionszeit ist in der Regel eine Verschiebung der Rumpfniveau-Emissionen des Substrat-Halbleiters zu beobachten. Sobald das gesamte Kontaktpotential aufgebracht ist, bleibt die Bindungsenergie der Rumpfniveau-Emissionen des Substrats konstant. Die Bandverbiegung eV_{bb} im Halbleiter entspricht dann der absoluten Bindungsenergieverschiebung der Substrat-Emissionen.¹

$$\Delta E_{\text{RN}}^{\text{Sub}} = eV_{\text{bb}} \quad (5.11)$$

Die Bestimmung der Bindungsenergie des VBM des Halbleiter-Substrats im Verlauf der Ausbildung der Grenzfläche ist nicht direkt aus den VB-Spektren möglich, da diese zunehmend von den Emissionen der Adsorbat-Schicht (hier Pt) dominiert

¹Normalerweise wird die gesamte Bandverbiegung ausgebildet, bevor die Substrat-Emissionen aufgrund der zu hohen Dicke der Adsorbat-Schicht nicht mehr zu beobachten sind.

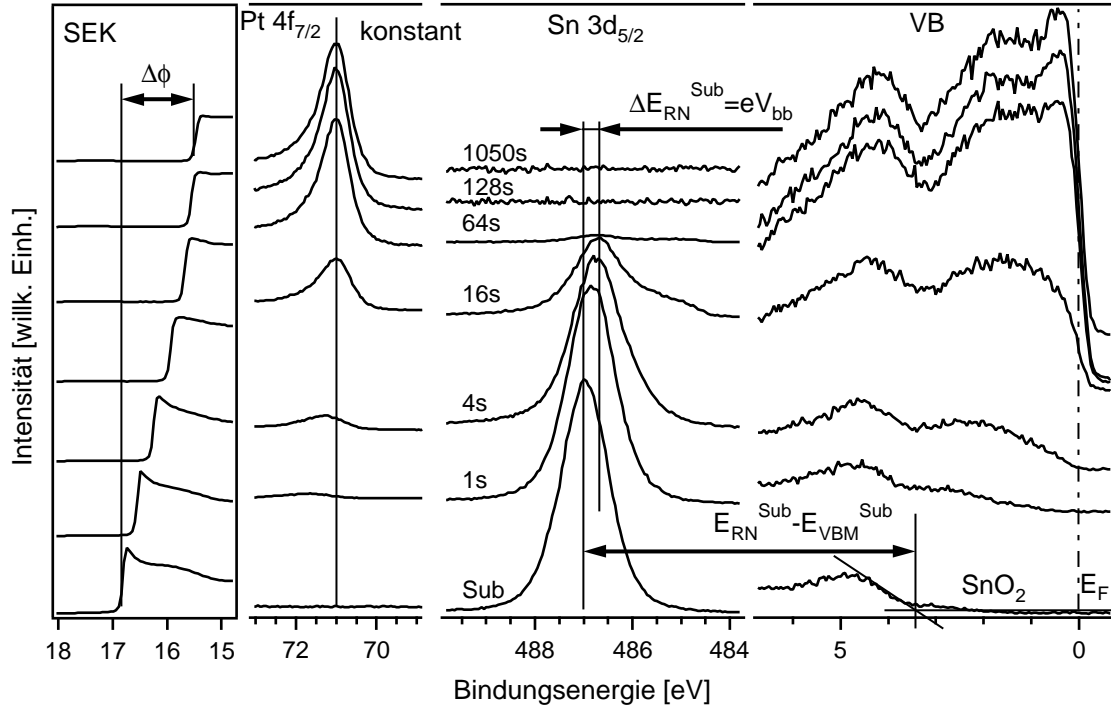


Abbildung 5.9.: Vorgehensweise zur Bestimmung der Schottky-Barrierenhöhe mittels PES am Beispiel der sukzessiven Deposition von Pt auf SnO_2 . Die Sekundärelektronenkante (SEK) wurde mit He-I-Strahlung (UPS) angeregt, die übrigen dargestellten Spektren mit monochromatischer Al- $K\alpha$ -Strahlung (XPS). Die Zeiten geben die Depositionsdauer der Pt-Abscheidung an.

werden (s. Abbildung 5.9, rechts). Daher wird die Bindungsenergie des Valenzbandes an der Schottky-Grenzfläche aus den Positionen der Rumpfniveaumissionen des Substrats abgeleitet:

$$E_{\text{VBM}}^{\text{Sub}}(t) = E_{\text{RN}}^{\text{Sub}}(t) - (E_{\text{RN}}^{\text{Sub}}(t=0) - E_{\text{VBM}}^{\text{Sub}}) \quad (5.12)$$

Die Lage des Valenzbandmaximums an der Grenzfläche nach kompletter Ausbildung der Halbleiter/Metall-Grenzfläche $E_{\text{VBM}}^{\text{Sub}}(\text{GF})$ berechnet sich nach Gleichung 5.12 aus den Bindungsenergien $E_{\text{RN}}^{\text{Sub}}(\text{GF})$ nachdem keine weitere Verschiebungen (ausreichende Bedeckung mit Adsorbat) mehr auftreten.

Die Austrittsarbeiten des Substrats ϕ_{Sub} und des dicken Adsorbat-Films ϕ_{Ads} kann aus der Lage der Sekundärelektronenkante (SEK) gemäß Gleichung 5.4 bestimmt werden. Ein möglicher Grenzflächendipol ΔE_{Vak} , aufgrund eines Sprungs im Verlauf der Vakuum-Energie E_{Vak} an der Grenzfläche, kann dann berechnet werden zu:

$$\Delta E_{\text{Vak}} = \Delta\phi - eV_{\text{bb}} \quad (5.13)$$

Diskontinuität an Halbleiter/Halbleiter-Grenzflächen erweitern. Hierbei müssen dann je nach Materialkombination Bandverbiegungen im Halbleiter-Substrat und in der Halbleiter-Adsorbat-Schicht berücksichtigt werden, die durch die Bindungsenergieverschiebungen der jeweiligen Rumpfniveau-Emissionen angezeigt werden.

5.3. Elektrische Messmethoden

Die gebräuchlichste Materialeigenschaft, welche die makroskopischen elektrischen Eigenschaften von Materialien beschreibt, ist die elektrische Leitfähigkeit, die für dünne Schichten standardmäßig nach der van-der-Pauw-Methode [159] gemessen wird.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur können beispielsweise Aufschlüsse über die Dotierung von Halbleitern geben. Speziell für Oxidmaterialien werden Leitfähigkeitsmessungen bei erhöhter Temperatur und verschiedenen Sauerstoffdrücken schon seit langem eingesetzt, um deren Defektstruktur zu untersuchen. Bei solchen sog. elektrischen Relaxationsexperimenten wird bei konstanter Temperatur (bei Oxidmaterialien i.d.R. $>1000^\circ\text{C}$) der Sauerstoffdruck in der Proben-Atmosphäre variiert und, im einfachsten Fall, die Reaktion der elektrischen Leitfähigkeit gemessen. Zum Teil werden hierbei auch der Hall- bzw. Seebeck-Effekt zu Nutze gemacht. Die zentrale Fragestellung hierbei ist, wie sich Änderungen der Stöchiometrie, hervorgerufen durch verschiedene chemische Potentiale des Sauerstoffs (Sauerstoffdruck und Temperatur), auf die elektronischen Eigenschaften (Ladungsträgerkonzentration) auswirken. Durch elektrische Messungen können dabei Hinweise auf die dominierenden intrinsischen Defektspezies in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs gefunden werden. Für dotierte Materialien ist darüber hinaus von Bedeutung, inwiefern sich intrinsische Defekte auf die Dotierung des Materials auswirken. So wird bei einer Reihe von dotierten Oxidhalbleitern eine Kompensation von extrinsischen Dotanden durch intrinsische „Killer-Defekte“² [23] bei entsprechenden chemischen Potentialen des Sauerstoffs beobachtet. Eines der bekanntesten Beispiele hierfür ist die Bildung von Sauerstoff-Akzeptor-Defekten im Zwischengitter von Sn-dotiertem In_2O_3 (engl. *indium tin oxide*, ITO) bei hohen chemischen Potentialen des Sauerstoffs [29]. Dieser Effekt beschränkt darüber hinaus die Dotierbarkeit von Halbleitern (s. hierzu z.B. [23, 26] und Abschnitt 2.3.3).

²Intrinsische Akzeptor-Defekte bei n-Dotierung, intrinsische Donator-Defekte bei p-Dotierung.

Ein Problem hierbei ist, dass neben der Ladungsträgerkonzentration auch deren Beweglichkeit in die elektrische Leitfähigkeit eingeht. In vielen Fällen wird daher eine konstante Beweglichkeit angenommen, und Änderungen der Leitfähigkeit auf eine reine Variation der Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt. Gerade für polykristalline Materialien kann die Ladungsträgerbeweglichkeit jedoch signifikant mit der Ladungsträgerkonzentration variieren [160–162]. Um zumindest eine qualitative, separate Information über die Änderungen von Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit zu erhalten, ist die Messung einer weiteren elektrischen Materialkenngröße unabdingbar.

Die umfassendste elektrische Charakterisierung von Halbleitern bietet die sog. Vier-Koeffizienten-Methode, bei der neben der elektrischen Leitfähigkeit auch der Hall-, Nernst- und Seebeck-Effekt gemessen werden. Hierdurch können neben der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit außerdem Informationen über die effektive Masse und Streuprozesse (Transportprozesse) erhalten werden [163, 164]. Hierfür sind jedoch äußerst komplexe Probengeometrien und ein aufwändiger Messaufbau nötig [164], der für diese Arbeit nicht zur Verfügung stand. Als zwei voneinander unabhängige Materialkenngrößen wurden in dieser Arbeit die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft (Seebeck-Effekt) der hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks und der Temperatur untersucht. Auf die Grundlagen zu den thermoelektrischen Messungen soll im Folgenden eingegangen werden.

5.3.1. Thermoelektrische Messungen

Der Seebeck-Effekt beruht auf einer Störung des thermodynamischen Gleichgewichts der Verteilungsfunktion (Fermi-Funktion) von Ladungsträgern des Festkörpers aufgrund eines Temperaturgradienten. Physikalisch wird dies durch die Lösung der Boltzmann-Gleichung beschrieben (siehe z.B. [165]). Der experimentelle Seebeck-Koeffizient, auch als thermoelektrische Kraft bezeichnet, ist definiert als [166]:

$$Q = - \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right) \quad (5.15)$$

wobei T für die Temperatur und U für die Spannung stehen. Das negative Vorzeichen wird dabei konventionsgemäß verwendet, so dass das Vorzeichen der thermoelektrischen Kraft mit dem der Majoritätsladungsträger übereinstimmt. Für reale Messungen der thermoelektrischen Kraft ist die Temperaturdifferenz zwischen den

Kontakten innerhalb eines Temperaturgradienten natürlich größer als Null. Im Falle von Oxidmaterialien kann dies zu einem Gradienten in der Zusammensetzung (Stöchiometrie) führen, der sich ebenfalls auf die thermoelektrische Kraft auswirkt. Trestmanmatts et al. [166] konnten jedoch zeigen, dass dieser Effekt praktisch vernachlässigbar ist, so lange der Temperaturgradient nicht zu groß wird ($\Delta T_{\max} \approx 10\text{--}20\text{ K}$).

Nicht-entartete Halbleiter

Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von Halbleiter-Materialien unter Zuhilfenahme des Seebeck-Effekts geht auf Arbeiten von Jonker [167] zurück. Für nicht-entartete Halbleiter ist die thermoelektrische Kraft direkt mit der Ladungsträgerkonzentration verknüpft:

$$Q = \pm \frac{k}{e} \left(\ln \left(\frac{N_{\text{VB/LB}}}{n/p} \right) + A_{\pm} \right) \quad (5.16)$$

mit:

- k: Boltzmann-Konstante
- e: Elementarladung
- $N_{\text{VB/CL}}$: Effektive Zustandsdichte im Valenz-/Leitungsband
- p/n : Loch-/Elektronenkonzentration
- A: Transportkoeffizient zwischen 0 (kleine Polaronen) und 2 (Breitband-Halbleiter)

Im Falle von transparenten, leitfähigen Oxidmaterialien kann in der Regel von einer starken Delokalisierung der Ladungsträger ausgegangen werden, so dass hier ein Transportkoeffizient von 2 verwendet werden kann. Die Zustandsdichten im Valenz- bzw. Leitungsband sind normalerweise ebenfalls bekannt. Für nicht-entartete Halbleiter kann somit die Ladungsträgerkonzentration direkt aus der thermoelektrischen Kraft bestimmt werden. Bei gleichzeitiger Messung der elektrischen Leitfähigkeit ist nach Gleichung 2.5 dann außerdem eine Aussage über die Ladungsträgerbeweglichkeit möglich.

Entartete Halbleiter

Für entartete Halbleiter bricht die Näherung der Fermi-Verteilungsfunktion (Gleichung 2.1) durch die Boltzmann-Verteilungsfunktion zusammen. Zur Bestimmung

der Ladungsträgerkonzentration muss dann Gleichung 2.2 unter Verwendung der Fermi-Verteilungsfunktion integriert werden, wofür keine analytische Lösung existiert. Für entartete Halbleiter ist eine einfache funktionale Abhängigkeit zwischen Ladungsträgerkonzentration und thermoelektrischer Kraft wie in Gleichung 5.16 daher nicht gegeben. Jedoch lässt sich eine qualitative Beziehung zwischen Ladungsträgerkonzentration und thermoelektrischer Kraft herleiten. Dies soll nachfolgend am Beispiel eines hoch n-dotierten Halbleiters erfolgen.

Smith [168] zeigte, dass sich die thermoelektrische Kraft Q antiproportional zur Fermienergie E_F verhält:

$$Q \propto \frac{1}{E_F} \quad (5.17)$$

In der Näherung Quasi-Freier Elektronen kann die Fermienergie E_F geschrieben werden als:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (5.18)$$

Hierbei bezeichnet m^* die effektive Masse der Elektronen, die von der Ladungsträgerkonzentration abhängig ist [163]:

$$m^* \propto n^{1/3} \quad (5.19)$$

Einsetzung von Gleichung 5.18 und 5.19 in Gleichung 5.17 liefert:

$$Q \propto n^{-1/3} \quad (5.20)$$

Damit ergibt sich zusammen mit Gleichung 2.5 auch ein direkter Zusammenhang zwischen der thermoelektrischen Kraft Q und der elektrischen Leitfähigkeit σ :

$$Q \propto \sigma^{-1/3} \quad (5.21)$$

Im Falle eines n-Halbleiters steht in Gleichung 5.21 der Betrag von Q , da dort die thermoelektrische Kraft definitionsgemäß negativ ist.

Für einen entarteten Halbleiter kann die Ladungsträgerkonzentration nicht direkt aus der thermoelektrischen Kraft abgeleitet werden. Damit ist, anders als bei nicht-entarteten Halbleitern, auch keine Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit aus der kombinierten Messung von thermoelektrischer Kraft und Leitfähigkeit möglich. Allerdings kann die Proportionalität beider Materialeigenschaften ausgenutzt werden, um bei einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, wie sie in elektrischen Relaxationsmessungen z.B. nach einer Variation des Sauerstoffdrucks

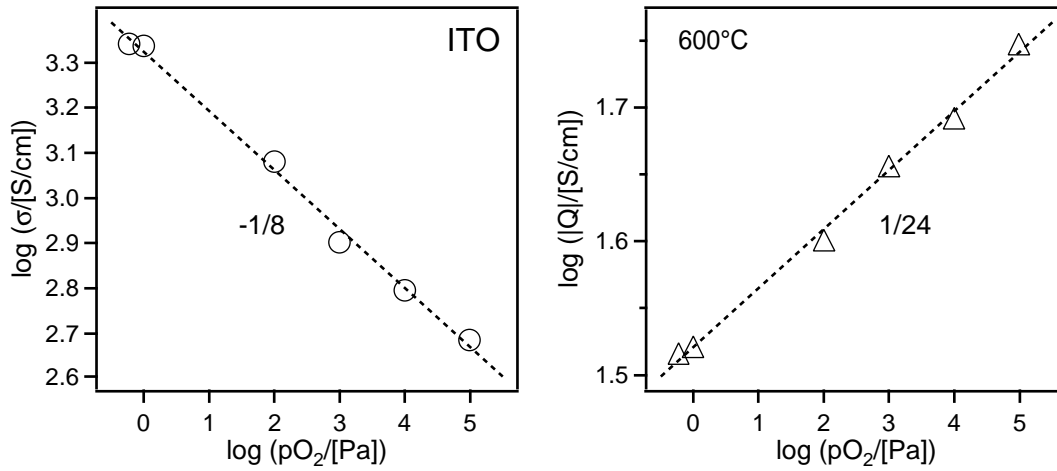


Abbildung 5.11.: Brouwer-Auftragungen der stationären Leitfähigkeit σ und des Betrags der thermoelektrischen Kraft Q in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks p_{O_2} , gemessen an einer Magnetron-kathodenzerstäubten hoch Sn-dotierten In_2O_3 (ITO) Schicht bei 600°C. Die Dotierkonzentration beträgt 10 Gew.-% SnO_2 . Die Steigung der Regressionsgeraden der Leitfähigkeitswerte beträgt $-1/8$, die der thermoelektrischen Kraft $1/24$. Die Korrelation zwischen σ und Q gemäß Gleichung 5.21 ist für diese entartete ITO Schicht erfüllt. Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit gehen daher rein auf eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration zurück, während die Beweglichkeit konstant bleibt.

auftritt, eine qualitative Aussage zu treffen, ob sich nur die Ladungsträgerkonzentration ändert, oder auch eine Änderung der Beweglichkeit auftritt. Sofern eine entsprechend gerichtete Änderung der thermoelektrischen Kraft auftritt, kann angenommen werden, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit in etwa konstant bleibt. Falls eine reine Änderung der Ladungsträgerkonzentration auftritt, kann anhand der stationären, sauerstoffdruckabhängigen Werte der elektrischen Leitfähigkeit und thermoelektrischen Kraft in den Brouwer-Auftragungen³ eine Korrelation entsprechend Gleichung 5.21 gefunden werden. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 5.11 für ein im Rahmen dieser Arbeit durchgeführtes elektrisches Relaxationsexperiment an einer hoch Sn-dotierten In_2O_3 (engl. *indium tin oxide*, ITO) Schicht gegeben.

5.3.2. Relaxationsexperimente

Die Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten aus dem elektrischen Relaxationsverhalten geht ursprünglich auf Arbeiten von Dünwald und Wagner [169]

³log σ vs. log p_{O_2} im thermodynamischen Gleichgewicht werden als Brouwer-Auftragung bezeichnet. Gelegentlich wird auch der Begriff Kröger-Vink-Diagramm verwendet.

zurück. Dieses Konzept soll im Folgenden am Beispiel eines Oxidhalbleiters hergeleitet werden. Die Diffusion wird dabei als isotrop angesehen, d.h. der Diffusionskoeffizient ist ein Skalar. Eine Änderung der Stöchiometrie Σ aufgrund von chemischer Diffusion kann durch eine Gewichtsänderung Δw ausgedrückt werden [170]:

$$\Sigma = 1 - \frac{w_t - w_0}{w_\infty - w_0} = 1 - \frac{\Delta w_t}{\Delta w_\infty} \quad (5.22)$$

Hier geben w_t das Gewicht nach der Zeit t , w_0 das Anfangsgewicht und w_∞ das Endgewicht nach unendlich langer Zeit an.

Das Defektgleichgewicht des Oxidhalbleiters sei durch den Sauerstoffleerstellen-Mechanismus dominiert:



Die Gewichtsänderung pro Einheitsvolumen entspricht demnach in diesem Beispiel einer Änderung der Sauerstoffleerstellen-Konzentration und kann wie folgt mit einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma$ korreliert werden:

$$\frac{\Delta w}{\text{Einheitsvolumen}} = \Delta[V_O^{\bullet\bullet}] = 2\Delta[e'] = 2\frac{\Delta\sigma}{e\mu} \quad (5.24)$$

wobei e die Elementarladung und μ die Ladungsträgerbeweglichkeit darstellen. Nach Gleichung 5.24 gilt dann:

$$\frac{\Delta w_1}{\Delta w_2} = \frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (5.25)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit μ unabhängig von der Stöchiometrie des Oxidhalbleiters ist, wird der Quotient der Beweglichkeiten eins. Eine Gewichtsänderung entspricht dann gleichfalls einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. In den meisten Fällen ist diese Annahme erfüllt, insbesondere, wenn nur geringe Änderungen der Stöchiometrie (nicht zu große Variationen des externen chemischen Potentials des Sauerstoffs) betrachtet werden. Gleichung 5.25 wurde unter Annahme des Sauerstoffleerstellen-Mechanismus (Gleichung 5.23) hergeleitet. Allerdings behält die direkte Beziehung zwischen Gewichts- und Leitfähigkeitsänderung auch für andere Defekt-Modelle wie z.B. den Sauerstoff-Zwischengitter-Mechanismus oder auch für die Komplexierung von Defekten ihre Gültigkeit. Wichtig ist hierbei nur, dass diese Defekte elektronisch aktiv sind, also zur Ladungsträgerkonzentration beitragen.

Die Änderung der Stöchiometrie kann, anstatt durch eine Gewichtsänderung, auch durch eine Änderung der Konzentrationsverteilung $c(\mathbf{r}, t)$ (in diesem Beispiel Sauerstoffleerstellen-Konzentration, s. Gleichung 5.24) ausgedrückt werden. Hierfür muss über das Volumen V der Probe integriert werden. Wegen Gleichung 5.25 folgt außerdem:

$$\frac{\Delta w_t}{\Delta w_\infty} = \frac{\Delta \sigma_t}{\Delta \sigma_\infty} = \frac{1}{V} \int_V \frac{c(\mathbf{r}, t) - c_0}{c_\infty - c_0} d\mathbf{r}^3 \quad (5.26)$$

Für die Ableitung des chemischen Diffusionskoeffizienten D_δ aus dem elektrischen Relaxationsverhalten müssen also die Konzentrationstiefenprofile für die untersuchte Probengeometrie und die experimentellen Randbedingungen bekannt sein, die sich aus der Lösung des 2. Fickschen Gesetzes ergeben:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla(D_\delta \nabla c(\mathbf{r}, t)) \quad (5.27)$$

Im Folgenden soll diese für die einseitige, chemische Diffusion in eine dünne Scheibe (Dünnschicht-Problem) als Geometrie mit konstanter Linienquelle an der Oberfläche hergeleitet werden. Als Bedingung wird der diffusionslimitierte Fall angenommen, d.h. der Austausch von Spezies an der Oberfläche der Scheibe mit der Linienquelle erfolgt viel schneller als der Volumentransport (Diffusion). Das Konzentrationstiefenprofil $c(x, t)$ für diese Randbedingungen ist in Abbildung 5.12 für verschiedenen Zeiten t dargestellt. Aufgrund der Geometrie des Problems muss hier nur der Materialtransport normal zur Schichtoberfläche (x -Richtung) berücksichtigt werden. Eine mögliche laterale Diffusion (y - und z -Richtung) trägt nicht zur Veränderung des Konzentrationstiefenprofils bei, da an der gesamten Schichtoberfläche eine homogene Konzentration c_∞ vorgegeben wird. Laterale Inhomogenitäten sind daher nicht zu berücksichtigen. Ebenso ist die Diffusion von den Seiten in die Schicht aufgrund der geringen Schichtdicke gegenüber der lateralen Ausdehnung vernachlässigbar.

Die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für diesen 1D-Grenzfall mit den Randbedingungen $c(x, t=0)=c_0$ und $c(x, t=\infty)=c_\infty$ wird durch eine modulierte Fourier-Reihe beschrieben [171]:

$$F_c(x, t) = \frac{c(x, t) - c_0}{c_\infty - c_0} = 1 - \sum_{i=0}^{\infty} \frac{4(-1)^i}{\pi(2i+1)} \cos\left(\pi(2i+1)\frac{x}{L}\right) \cdot \exp\left(-\pi^2(2i+1)^2 \frac{D_\delta t}{L^2}\right) \quad (5.28)$$

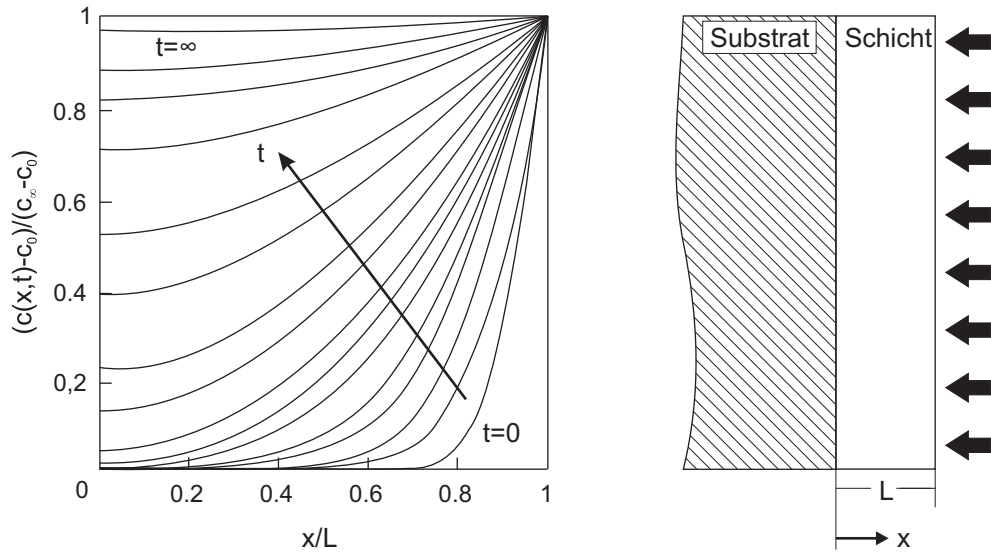


Abbildung 5.12.: Konzentrationstiefenprofile im 1D-Grenzfall für die einseitige Diffusion in eine dünne Schicht der Dicke L für verschiedene Zeiten t . An der Schichtoberfläche ($x/L=1$) wird eine konstante Endkonzentration von c_∞ vorgehalten. Das Substrat wird als inert angesehen, d.h. an dieser Seite findet keine Diffusion in bzw. aus der Schicht statt. Die Randbedingungen für $c(x,t)$ sind $c(x,t=0)=c_0$ und $c(x,t=\infty)=c_\infty$. Die zeitliche Veränderung des Konzentrationsverlaufs erfolgt diffusionslimitiert, d.h. der Austausch mit der Linienquelle erfolgt schnell (nach Crank [171]).

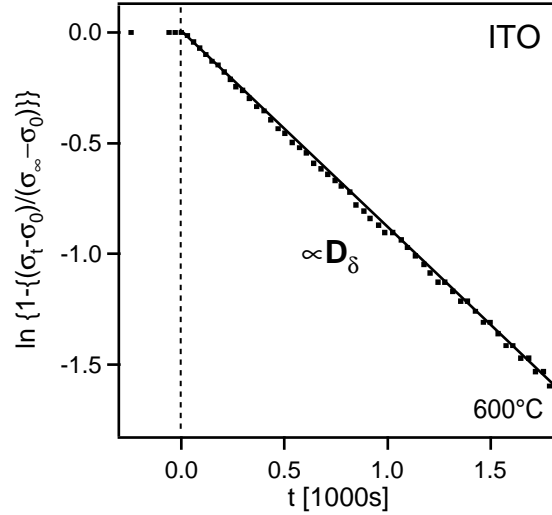
Aus Gleichung 5.26 und Gleichung 5.28 folgt für das 1D-Diffusionsproblem für die normierte Leitfähigkeitsänderung:

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} &= \frac{1}{L} \int_0^L \sum_{i=0}^{\infty} 1 - \frac{4(-1)^i}{\pi(2i+1)} \cos\left(\pi(2i+1)\frac{x}{L}\right) \\
 &\quad \cdot \exp\left(-\pi^2(2i+1)^2 \frac{D_\delta t}{L^2}\right) dx \\
 &= \frac{1}{L} \left[x - \sum_{i=0}^{\infty} \frac{4(-1)^i}{\pi^2(2i+1)^2} \sin\left(\pi(2i+1)\frac{x}{L}\right) \right. \\
 &\quad \cdot \exp\left(-\pi^2(2i+1)^2 \frac{D_\delta t}{L^2}\right) \Big]_0^L \\
 &= 1 - \sum_{i=0}^{\infty} \frac{4(-1)^i}{\pi^2(2i+1)^2} \cdot \exp\left(-\pi^2(2i+1)^2 \frac{D_\delta t}{L^2}\right) \quad (5.29)
 \end{aligned}$$

Üblicherweise wird die Relaxationszeit τ als Abkürzung eingeführt:

$$\tau = \frac{L^2}{\pi^2 D_\delta} \quad (5.30)$$

Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der normierten Leitfähigkeitsänderung nach Gleichung 5.31 in linearisierter Darstellung für eine kathodenzerstäubte ITO Schicht bei 600°C. Die Leitfähigkeitsänderung wurde durch eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks von 0,6 auf 100 Pa zur Zeit $t=0$ hervorgerufen.



Für hinreichend lange Zeiten ($t > \tau$) strebt der exponentielle Term in Gleichung 5.29 für $i > 0$ gegen Null, so dass diese Glieder in der Regel nicht berücksichtigt werden müssen. Damit ergibt sich für die normierte Leitfähigkeitsänderung durch Kombination von Gleichung 5.29 und 5.30:

$$1 - \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{4}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.31)$$

Abbildung 5.13 zeigt die nach Gleichung 5.31 normierte zeitliche Leitfähigkeitsänderung einer in dieser Arbeit untersuchten kathodenzerstäubten ITO Schicht nach Änderung des Sauerstoffdrucks von 0,6 Pa auf 100 Pa bei 600°C. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht der negativen inversen Relaxationszeit $-1/\tau$ aus der direkt der chemische Diffusionskoeffizient D_δ nach Gleichung 5.30 berechnet werden kann.

Die in dieser Arbeit mit elektrischer Leitfähigkeits-Relaxation an dünnen In_2O_3 und ITO Schichten bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 5.14 vergleichend mit Werten aus der Literatur dargestellt. Die gemessenen Werte liegen im Bereich der Extrapolation von chemischen Diffusionskoeffizienten nach Wirtz [172], gemessen mit elektrischer Leitfähigkeits-Relaxation. Aus der Abbildung wird deutlich, dass chemische Diffusionskoeffizienten, je nach Defektchemie des Materials, deutlich von Tracer-Diffusionskoeffizienten (Daten von Ikuma [173]) verschieden sein können. Der Vollständigkeit halber ist zum Vergleich auch der Verlauf des chemischen Diffusionskoeffizienten von SnO_2 nach Kamp et al. [57] dargestellt.

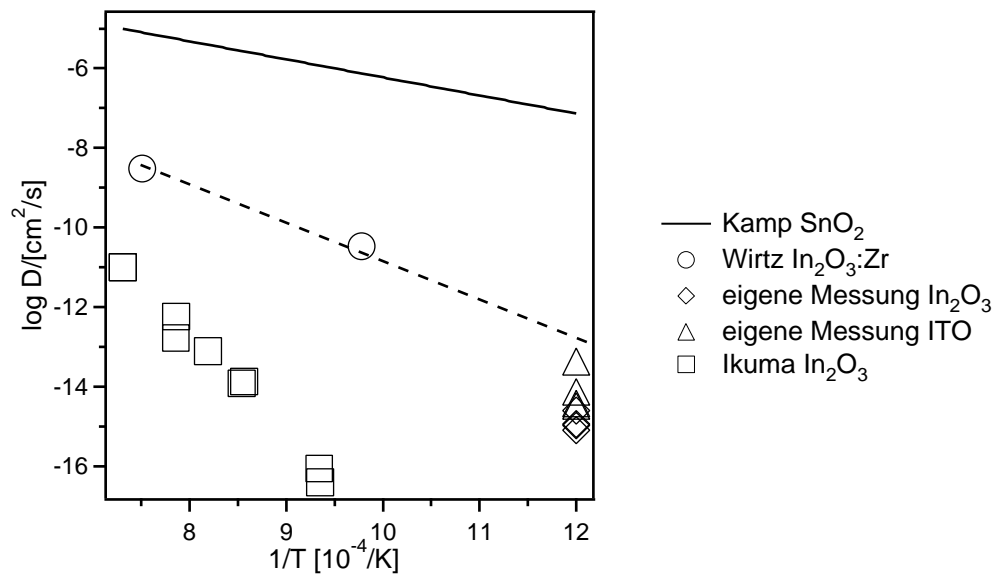


Abbildung 5.14.: Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten für SnO_2 nach Kamp [57], für $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zr}$ nach Wirtz [172] und für In_2O_3 bzw. ITO aus eigenen Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen. Die Werte von Ikuma [173] geben Tracer-Diffusionskoeffizienten von In_2O_3 wieder.

6. Apparatives

6.1. Oberflächenanalyse

Die elektronischen und chemischen Eigenschaften von Materialien können durch Verunreinigungen maßgeblich beeinflusst werden. Unter Umständen induzieren adsorbierte Gasspezies mit einer Bedeckung im Sub-Monolagenbereich auf Halbleiter-Oberflächen bereits Bandverbiegungen [31]. Daher sind definierte Bedingungen für die Präparation und Untersuchung von Halbleiter-Grenzflächen und -Oberflächen unabdingbar. Diese Voraussetzung ist nur für Ultrahochvakuum-Bedingungen erfüllt. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann die Zeit abgeschätzt werden, die zur Ausbildung einer Monolage von Adsorbaten bei Raumtemperatur nötig ist. Der Haftkoeffizient wird hierbei als Eins angenommen. Bei einem Druck von 10^{-4} Pa bildet sich eine Monolage Adsorbate bereits innerhalb etwa einer Sekunde. Demgegenüber verlängert sich diese Zeit bei einem Druck von 10^{-7} Pa auf $\sim 10^5$ Sekunden. Bei ausreichend niedrigen Drücken (UHV-Bedingen) kann somit eine Kontamination der Oberfläche durch Adsorbate für den Zeitraum der Experimente verhindert werden.

Daher erfolgten die Präparation und Oberflächenanalyse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten in dem *Integrierten System* DAISY-MAT (Darmstädter Integriertes System für Materialforschung, s. Abbildung 6.1), das verschiedene UHV-Präparationskammern mit einer Analyseeinheit vereint [174, 175]. Über eine zentrale Verteilerkammer und einen komplexen Transfermechanismus können Proben innerhalb kurzer Zeit zwischen Vakuum-Präparationskammern und Analyseeinheit überführt werden, ohne dass dabei UHV-Bedingungen gebrochen werden müssen. Die Präparation und Charakterisierung der im DAISY-MAT hergestellten Schichten kann somit *in situ* erfolgen. Der Basisdruck des Systems beträgt $\sim 10^{-7}$ - 10^{-8} Pa, was für die Untersuchung kontaminationsfreier Halbleiter-Oberflächen ausreichend ist.

Bei der Analyseeinheit handelt es sich um ein *Physical Electronics 5700 Multi-Technique-System*, das über zwei Röntgenröhren, eine UV-Quelle, eine Ionen-Quelle

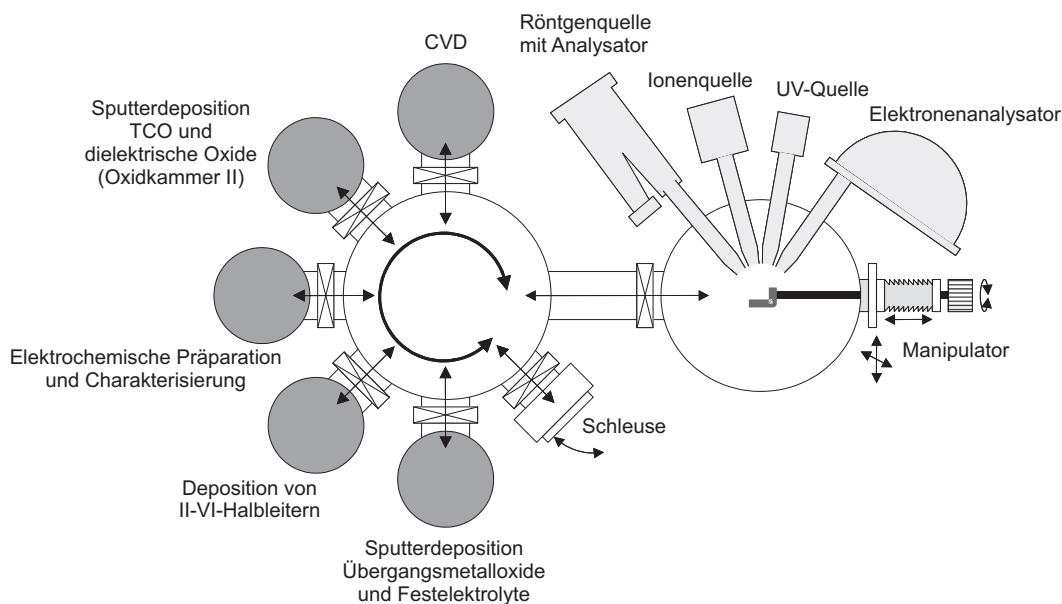


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung des *Integrierten Systems* DAISY-MAT.

und einen Elektronenanalysator verfügt. Als Röntgenröhren dienen eine Al/Mg-Dualanode und eine monochromatisierte Al-Röntgenröhre. Die Anregungsenergie der Mg- K_{α} -Strahlung beträgt 1253,6 eV, die der Al- K_{α} -Strahlung 1486,6 eV. Die monochromatisierte Al-Röntgenquelle besitzt eine geringere Linienbreite von $\sim 0,3$ eV gegenüber der Dualanode mit einer Linienbreite von $\sim 0,8$ eV. Für die Untersuchung von Emissionen im Valenzbandbereich von Materialien steht eine Helium-Gasentladungslampe mit einer Anregungsenergie im ultra-violetten Spektralbereich ($h\nu = 21,22$ eV für He-I) mit einer sehr niedrigen Linienbreite von wenigen meV zur Verfügung. Die kinetische Energie der Photoelektronen wird mit Hilfe eines Halbkugelanalysators (engl. *Concentric Hemispherical Analyzer*, CHA) gemessen. Während der XPS Messungen beträgt der Winkel zwischen dem Eintrittsspalt des Analysators und der Probenoberfläche 45° . UP-Spektren werden mit einem Winkel von 90° aufgenommen. Aufgrund der niedrigen kinetischen Energie der mit UV-Strahlung angeregten Photoelektronen wird während der UPS-Messungen eine konstante Beschleunigungsspannung zwischen Probe und Analysator angelegt. Zur Kalibrierung der Bindungsenergie-Skala wird regelmäßig die Position der Fermi-Kante und der Rumpfniveau-Emissionen von durch Ionenbeschuss gereinigten Silber-, Gold- bzw. Kupfer-Proben bestimmt. Eine Klimaanlage sorgt außerdem für gleichbleibende Temperaturen, wodurch thermisch bedingte Schwankungen der Bindungsenergie-Skala aufgrund von Änderungen des Monochromator-Kristalls verhindert werden.

6.2. Probenpräparation

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten undotierten SnO_2 und Sb-dotierten SnO_2 ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) Schichten wurde in der *Oxid II* Depositionskammer des DAISY-MAT vorgenommen (s. Abbildung 6.2).

Die verwendete Kammer ist mit vier wassergekühlten Magnetrons ausgestattet, die am oberen Flansch kreisförmig angeordnet sind. Alle Magnetrons sind baulich voneinander getrennt, um eine Kontamination untereinander zu verhindern. Unterhalb der Magnetrons befindet sich ein drehbarer Verschluss (engl. *shutter*), mit dem die Öffnungen der Quellen abgeschlossen werden können. Der heizbare Probenhalter ist drehbar und verfügt über eine Höhenverstellung, mit der sich der Abstand der Proben zu den Quellen verändern lässt. Am oberen Flansch der Kammer befindet sich der Gaseinlass. Mit Hilfe von Massenflussreglern (engl. *mass flow controller*, MFC) lässt sich die Zusammensetzung des Prozessgases steuern. Neben reinem Argon- und Sauerstoffgas steht eine Mischgasleitung (Ar/O_2) zur Verfügung, die sehr geringe Sauerstoffanteile im Prozessgas ermöglicht. Das Pumpsystem verfügt über ein hydraulisch gesteuertes Drei-Wege-Plattenventil, mit dem sich der Pumpquerschnitt der Turbopumpe reduzieren lässt. Zusammen mit der Einstellung des Gasflusses lässt sich so der Prozessdruck während der Abscheidung in der Kammer variieren. Der Druck wird mit Hilfe einer Kaltkathode für den Druckbereich von $10^{-8} - 10^{-2}$ Pa gemessen. Für höhere Drücke bis ca. 10 Pa wird eine kapazitive Druckmessdose eingesetzt.

Durch eine Halogenlampe direkt unterhalb der Probenhalterung können die Proben geheizt werden. Um die Effektivität der Heizung zu erhöhen, ist unter der Halogenlampe ein Reflektorschild aus Tantalblech angebracht, wodurch Substrattemperaturen bis $\sim 700^\circ\text{C}$ realisiert werden können. Mit dem Betriebsstrom der Halogenlampe wird die Temperatur eingestellt. Die Temperatur an der Probenhalterung kann durch zwei Thermoelemente ermittelt werden. Zur Bestimmung der Probentemperatur in Abhängigkeit der angelegten Stromstärke bzw. der Temperatur an der Probenhalterung werden Messungen mit einer Kalibrierprobe durchgeführt, auf deren Oberfläche ein Thermoelement angebracht ist. Der Versatz zwischen tatsächlicher Probentemperatur und Temperatur an der Gabel der Probenhalterung, die für die Prozesskontrolle verwendet wird, ist somit bekannt.

Die Deposition der SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten erfolgte mit Hilfe von Magnetron-Kathodenzerstäubung über Radio-Frequenz-Anregung. Als Substratmaterial wurde im Regelfall Kalknatronglas verwendet, jedoch kamen auch Quarzglas, sowie

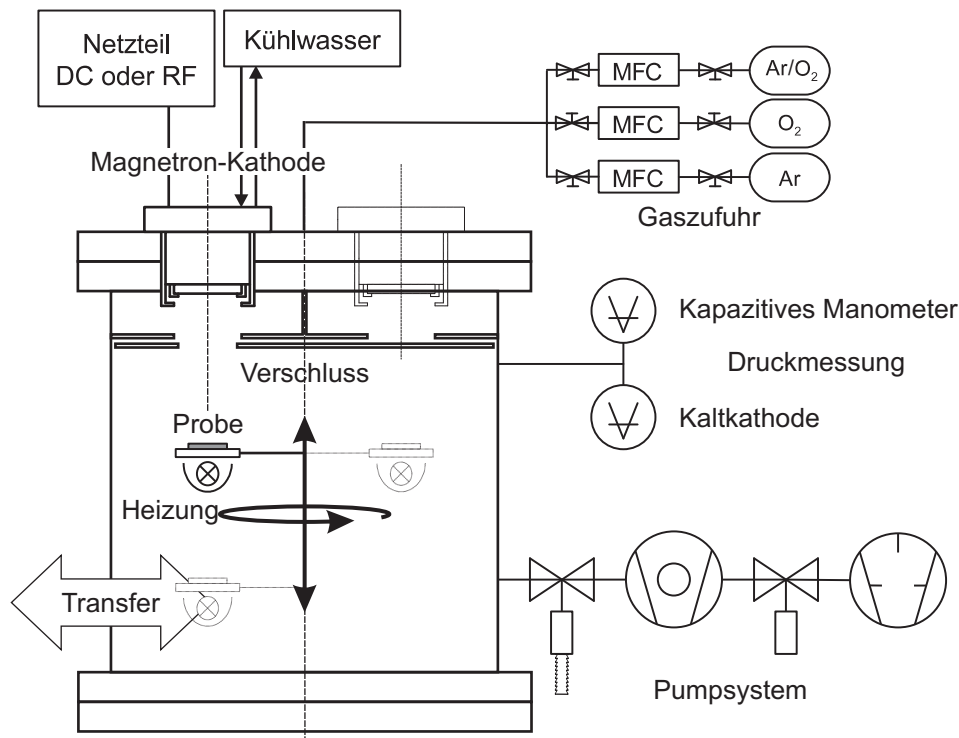


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung der Depositionskammer *Oxid II* des DAISY-MAT für die Herstellung von Oxid-Schichten über Magnetron-Kathodenzerstäubung (nach [11]).

MgO und Si Einkristall-Substrate zum Einsatz. Anhand von Röntgen- und AFM-Untersuchungen konnte kein Einfluss der verschiedenen Substrate auf das Aufwuchsverhalten und die Schichteigenschaften festgestellt werden. Für die Deposition der SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten wurden folgende Standardparameter verwendet:

- Plasma-Anregung über Radio-Frequenz-Wechselfeld (RF-Anregung)
- Leistung $P_{\text{RF}}=25\text{ W}$, entspricht einer Leistungsdichte von $1,23\text{ W/cm}^2$
- Prozessdruck $p=0,5\text{ Pa}$
- Basisdruck der Depositionskammer $5\cdot 10^{-6}\text{ Pa}$
- Gesamtfluss 10 sccm
- Sauerstoff in Prozessgas variabel zwischen 0-30 %
- Abstand Probe-Target $d=8,4\text{ cm}$
- Substrattemperatur $T_{\text{Substrat}}=400^\circ\text{C}$

Die Depositionsdauer lag unter diesen Bedingungen je nach Prozessgaszusammensetzung im Bereich von $\sim 2\text{--}8\text{ nm/min}$. Anhand von Vorversuchen und Berichten aus der Literatur wurde eine Substrattemperatur von 400°C als Standard verwendet, bei der eine gute kristalline Qualität der hergestellten Schichten erzielt wurde. Ebenso wurden die übrigen Depositionsbedingungen konstant gehalten, um den Parameterraum, der sich auf die Schichteigenschaften auswirkt, möglichst klein zu halten. Eine Beeinflussung der Eigenschaften der hergestellten Schichten wurde durch eine Variation der Prozessgaszusammensetzung, d.h. des Ar/O_2 Verhältnisses, erreicht. Dadurch konnte eine große Bandbreite des chemischen Potentials des Sauerstoffs schon während der Herstellung abgefahren werden, was sich stark auf die Stöchiometrie der hergestellten Oxid-Schichten und damit auf ihre chemischen und elektronischen Eigenschaften auswirkte.

Für die Schichtherstellung wurden kommerzielle, keramische, kreisrunde SnO_2 (Kurt J. Lesker) bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Targets (MaTeck) mit einem Durchmesser von zwei Zoll eingesetzt. Die verwendeten Targets besaßen eine Reinheit von 99,9 % (SnO_2) bzw. 99,99 % ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) und eine Dichte von $\sim 95\%$. Das $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Target war mit 3 Gewichtsprozent Sb_2O_5 versetzt, was einer Dotierkonzentration von $\sim 2,8$ Kationenprozent entspricht. Auf ein Bonden der Targets wurde verzichtet.

6.3. Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie

Für Echtzeit-Untersuchungen des Einflusses von oxidierenden und reduzierenden Bedingungen auf die Eigenschaften von SnO_2 Oberflächen und der SnO_2/Pt Grenzfläche wurden sog. Hochdruck-Photoemissions-Messungen an der ISSS-Anlage (*Innovative Station for In Situ Spectroscopy*) in Zusammenarbeit mit dem Fritz-Haber-Institut am Elektronen-Speicherring BESSY II in Berlin durchgeführt. Mit dieser speziellen Anlage können Photoemissions-Messungen bis zu einem Druck von $\sim 100\text{ Pa}$ realisiert werden. Ermöglicht wird dies durch ein selbst gebautes differentiell gepumptes elektrostatisches Linsensystem, welches vor einen kommerziellen CHA (POIBOS 150, Specs GmbH) geschaltet ist. Eine schematische Darstellung der ISSS-Anlage ist in Abbildung 6.3 gegeben. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Hochdruck-PES Anlage ist in [176–178] zu finden.

Sauerstoff- und Wasserstoff-Gas kann über Feindosierventile oder Massenflussregler in die Messzelle eingeleitet werden. Die Druckmessung erfolgt mit einer kapazitiven Druckmessdose für hohe Drücke und mit einer Kaltkathode mit Pirani-Element für niedrige Drücke. Die Probe befindet sich auf einem Saphir-Probenträger in einem

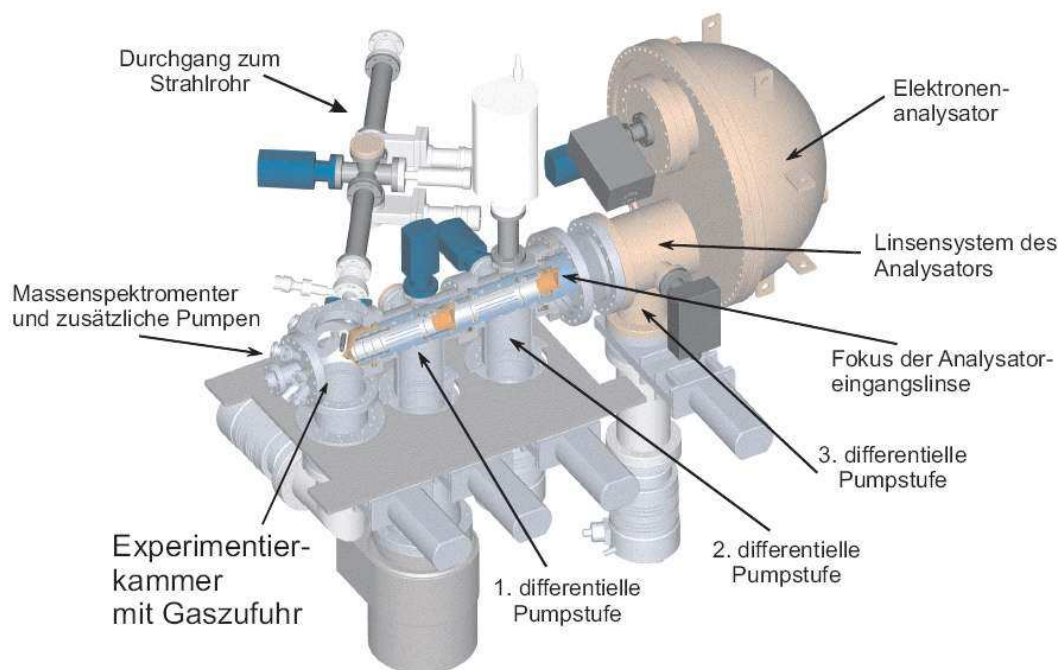


Abbildung 6.3.: ISISS-Anlage (*Innovative Station for In Situ Spectroscopy*) des Fritz-Haber-Instituts (FHI) in Berlin zur Messung von Photoelektronenspektren bei hohen Drücken (mit freundlicher Genehmigung des FHI).

Abstand von $\sim 1,5$ mm vor dem Eintrittsspalt des differentiell gepumpten elektrostatischen Linsensystems. Mit Hilfe einer Laserdiode (808 nm Wellenlänge, Dauerstrich, 60 W Ausgangsleistung) und einer Lichtleiter-Optik ins Ultrahochvakuum kann die Probe geheizt werden. Das Laser-Licht wird dabei auf die Rückseite der Probe gerichtet, um mögliche Wechselwirkungs-Effekte (z.B. Photospannungen) zu verhindern. Die Messung der Temperatur erfolgt durch ein direkt auf der Probe befestigtes Thermoelement (Typ K).

Die Hochdruck-PES-Messungen an der undotierten SnO_2 Schicht erfolgten am U49/2-PGM2-Undulator-Strahlrohr des Elektronenspeicherrings BESSY II mit einer Anregungsenergie von 600 eV. Die Gesamtauflösung ist hierfür besser als 200 meV.

Für die Untersuchungen der SnO_2/Pt Grenzfläche mittels Hochdruck-PES wurde das Dipol-Magnet-Strahlrohr ISISS des FHI bei BESSY II verwendet. Die Anregungsenergie wurde mit 750 eV gewählt. Die Gesamtauflösung ist hierfür gegenüber dem Undulator-Stahlrohr mit ~ 350 meV etwas schlechter.

Die Kalibrierung der Bindungsenergie-Skala erfolgte aus den Positionen der Rumpfniveauemissionen und der Fermikante von metallischem Pt bzw. aus der Energiedifferenz zwischen der ersten und zweiten Anregung von Rumpfniveau-Emissionen

der Schichten. Die Intensität der Spektren wurde automatisch mit dem Ringstrom des Synchrotrons normiert, um eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messungen zu ermöglichen.

6.4. Optische Spektroskopie

Optische Transmissionsspektren der hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten im ultravioletten bis nahe infraroten Spektralbereich des Lichtes wurden als Standard-Methode zur Charakterisierung von Dünnschicht-Materialien eingesetzt. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR Spektrometer, das einen Wellenlängenbereich von 180 bis 3000 nm abdeckt. Optische Messungen wurden nur an Schichten auf Quarzglas-Substraten durchgeführt, um eine Transparenz des Substrates auch bei niedrigen Wellenlängen zu gewährleisten. Die Verwendung anderer Substrat-Materialien wie z.B. Kalknatronglas ist für die optische Charakterisierung von Oxid-Materialien mit relativ großer Bandlücke ungeeignet. Vor jeder Messung wurde zur Untergrundkorrektur ein Transmissionspektrum mit einem unbeschichteten Quarzglas-Substrat aufgenommen.

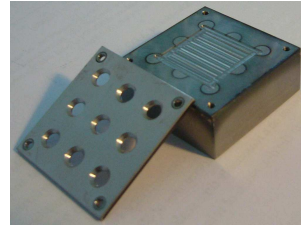
6.5. Röntgenstrukturanalyse

Zur Überprüfung der kristallinen Qualität und Phasenreinheit wurden Röntgendiffraktogramme der hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten mit Hilfe eines Siemens D5000 Spektrometers in Θ - 2Θ -Geometrie aufgenommen. Dabei wurde Nigefilterte $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung und ein sekundärer Graphitmonochromator verwendet. Die Messung der Diffraktogramme erfolgte in einem 2Θ -Bereich von 10 - 90° . Die Schrittweite betrug hierbei $\Delta 2\Theta = 0,02^\circ$. Durch die Verwendung der Θ - 2Θ -Geometrie ist außerdem eine Aussage über die Textur der hergestellten Schichten möglich.

6.6. Elektrische Relaxationsmessungen bei Normaldruck

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft der hergestellten Schichten wurden an der Northwestern University, Evanston (USA), in der Arbeitsgruppe von Prof. T. O. Mason durchgeführt. Durch die Kombination von Leitfähigkeits- und thermoelektrischen Messungen sind qualitative und mit

Abbildung 6.4: Fotografie der zur Herstellung der Pt-Kontakte in der van-der-Pauw-Geometrie verwendeten Probenhalterung mit Schattenmaske.



Einschränkungen auch quantitative gesonderte Aussagen über die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit möglich. Aufgrund der Dicke der hergestellten kompakten Schichten im Bereich von ~ 500 nm ist der Einfluss der Oberfläche vernachlässigbar, so dass die Änderungen der Leitfähigkeit während den elektrischen Relaxationsmessungen nur durch einen Volumen-Effekt erklärbar sind.

Probenpräparation

Für die elektrischen Relaxationsmessungen wurden spezielle Proben in der van-der-Pauw-Geometrie [159] hergestellt. Zunächst wurden die TCO Schichten auf einkristallinen MgO-Substraten mit (100) Orientierung in der Oxid II Depositionskammer mit den gleichen Parametern wie die Schichten für die Oberflächenanalyse mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschieden (vgl. Abschnitt 6.2). Die Kantenlänge der quadratischen Substrate betrug $2 \times 2 \text{ cm}^2$, die Dicke 1 mm. Die Schichtdicke der Oxid-Filme wurde mit einem Weißlicht-Interferometer bestimmt und lag typischerweise bei ~ 400 nm. Für die elektrischen Messungen wurden Pt-Kontakte durch Kathodenzerstäubung auf die Oxid-Schichten aufgebracht. Hierfür wurden die Proben in eine spezielle Probenhalterung mit Schattenmaske (s. Abbildung 6.4) eingebaut und anschließend in einem konventionellen Sputter-Coater (BAL-TEC) bei Raumtemperatur beschichtet. Das verwendete Pt-Target (BAL-TEC) besaß eine Reinheit von 99,99 %. Die Dicke der kreisrunden Pt-Kontakte mit einem Durchmesser von 4 mm betrug ~ 50 nm. Nach der Abscheidung des Pt wurden die Proben mit Hilfe eines Diamantstifts in vier gleich große Quadrate mit einer Kantenlänge von 1 cm geschnitten. Dadurch wurden Viertelkreis-förmige Pt-Kontakte an den Ecken der Proben erhalten (s. Abbildung 6.6). Durch die Pt-Kontakte auf den hergestellten Proben ist ein besserer elektrischer Kontakt zu den eigentlichen Messspitzen des Relaxations-Aufbaus möglich, was insbesondere für schlecht leitende Proben unabdingbar ist.

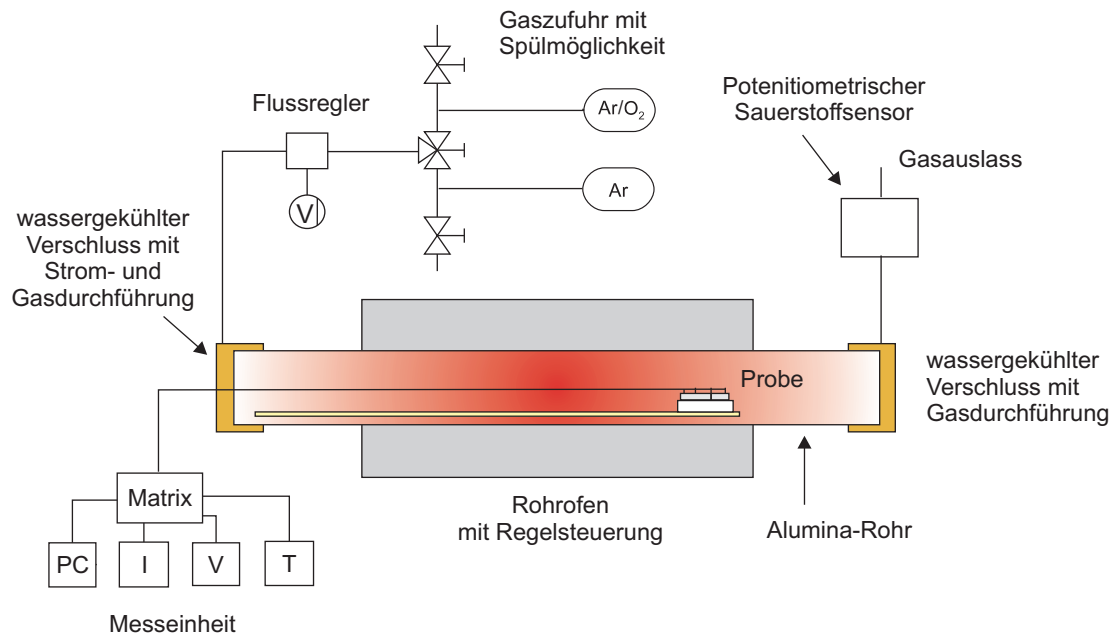
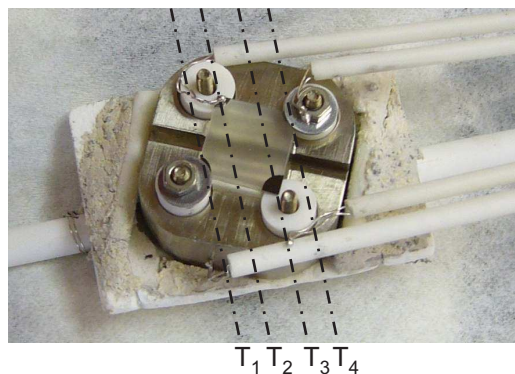


Abbildung 6.5.: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die elektrischen Leitfähigkeits- und thermoelektrischen Relaxationsmessungen an der Northwestern University, Evanston (USA). Der Temperaturgradient entlang der Ofen-Achse ist durch den Farbverlauf symbolisiert.

Messaufbau

Das in dieser Arbeit verwendete selbst gebaute Messsystem (s. Abbildung 6.5) besteht aus einem gewöhnlichen Rohrfen, mit dem Probentemperaturen bis $\sim 1200^\circ\text{C}$ erreicht werden können. Aufgrund der bei den Experimenten eingesetzten Materialien (insbesondere Edelstahl-Probenträger und Schrauben), ist die maximale Probentemperatur jedoch auf $\sim 600^\circ\text{C}$ begrenzt. Als Messzelle dient ein Alumina-Rohr, das in das Arbeitsrohr des Ofens geschoben wird. Die beiden Enden des Alumina-Rohrs werden durch verschraubbare, wassergekühlte Strom- und -Gasdurchführungen aus Messing verschlossen. Zur Abdichtung der Keramik-Metall-Übergänge dienen gewöhnliche O-Ringe. Der Sauerstoffdruck (genauer Sauerstoffpartialdruck) wird durch die Verwendung von reinem Ar bzw. verschiedener Ar/ O_2 Gasmischungen vorgegeben. Der Gesamt-Gasdruck in der Messzelle beträgt 10^5 Pa (Normaldruck). Mit Hilfe eines Dreiwegeventils kann zwischen zwei Gaszuleitungen hin und her geschaltet werden. Jede der beiden Gaszuleitungen kann über eine eigene Nebenleitung (Bypass) gespült werden. Die Einstellung des Gasflusses in die Messzelle erfolgt über einen manuellen Gasflussregler. Die tatsächliche Sauerstoffkonzentration in der Messzelle wird durch einen nachgeschalteten potentiometrischen Sauerstoffsensor (Zirkonia-Zelle, AMETEX) gemessen.

Abbildung 6.6: Fotografie des Probenhalters für die elektrischen und thermoelektrischen Relaxationsmessungen mit teilweise montierter Probe. An jedem der vier Pt-Kontakte herrscht eine andere Temperatur. Die Ofenachse verläuft entlang des dickeren Al_2O_3 -Stabs unterhalb des Probenträgers (weitere Erklärung s. Text).



Die Probe befindet sich auf einer in Zusammenarbeit mit der feinmechanischen Werkstatt des Fachbereichs Materialwissenschaft der TUD selbst konzipierten Probenhalterung (s. Abbildung 6.6). Jeder der vier Messkontakte besteht aus einem Typ-S-Thermoelement. Die Messkontakte werden durch Unterlegscheiben und Muttern über durchgängige Schrauben direkt auf den Pt-Kontaktflächen der Proben fixiert. Keramische Einsätze aus Al_2O_3 isolieren die Schrauben vom Probenhalter aus Edelstahl und verhindern so Kurzschlüsse während der Messungen. Die Messleitungen werden durch dünne Al_2O_3 -Röhrchen voneinander isoliert nach außen geführt. Der Probenträger mit der kontaktierten Probe sitzt wiederum auf einem Block aus Al_2O_3 mit einer Al_2O_3 -Stange, was die sichere und reproduzierbare Positionierung der Probe in der Messzelle gewährleistet. Die Probe befindet sich während der Messungen leicht um ihre Oberflächennormale verdreht am Rand der homogenen Temperatur-Zone des Ofens, um einen ausreichenden Temperaturgradienten über die Probe zu ermöglichen. Im Idealfall herrschen an allen vier Probenecken unterschiedliche Temperaturen (sechs Temperaturdifferenzen, s. Abbildung 6.6).

Die Messungen der Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft erfolgen computergesteuert mit einem selbst geschriebenen Messprogramm auf der Basis von LabVIEW (National Instruments). Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wird ein definierter Strom an zwei Probenecken eingepreßt und die zwischen den beiden Kontakten der gegenüberliegenden Probekante abfallende Spannung gemessen (van-der-Pauw-Methode [159]). Zur Korrektur von Thermospannungen erfolgt eine zweite Spannungsmessung mit umgekehrter Stromrichtung. Die aufgrund des eingepreßten Stroms abfallende Spannung ergibt sich dann aus der Mittelung beider Werte. Zur besseren Genauigkeit werden die Kontakte für die Einprägung des Stromes und der Spannungsmessung durchpermutiert. Zur Bestimmung der thermoelektrischen Kraft werden die Temperaturen an allen Messkontakten und die zwischen den Kontakten abfallenden Spannungen ohne eingepreßten Strom gemessen.

sen. Die thermoelektrische Kraft berechnet das Programm aus der Steigung der Auftragung der Thermospannungen gegen die zugehörigen Temperaturdifferenzen ($Q = \Delta U_{\text{therm}} / \Delta T$). Bei den verwendeten Messgeräten handelt es sich um einen computergesteuerten Scanner (Keithley, Modell 705), eine Stromquelle (Keithley, Modell 224) und ein digitales Multimeter (Keithley, Modell 196).

6.7. In situ Leitfähigkeits-Relaxations-Messungen

Auf der Grundlage von Erfahrungen mit elektrischen Relaxationsexperimenten an der Northwestern University wurde ein Leitfähigkeits-Relaxations-Messplatz im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt aufgebaut. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgen dabei direkt in der Vakuum-Depositionskammer (s. Abbildung 6.7). Dies bietet die Möglichkeit der *in situ* Messung der elektrischen Leitfähigkeit bereits während des Schichtwachstums. Darüber hinaus können auch sehr geringe Sauerstoffdrücke bis hin zum Basisdruck der Vakuumkammer von $\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} Pa definiert eingestellt werden.

Für den *in situ* Leitfähigkeitsaufbau wurde eine neue Vakuum-Depositionskammer aufgebaut, deren Design (Anordnung der Magnetron-Kathoden, Substratheizung etc.) im Wesentlichen dem der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Kammer (s. Abbildung 6.2) entspricht. Die Anschlussleitungen für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit werden durch Vakuum-Durchführungen aus der Kammer geführt.

Als Substrate dienen quadratische Quarzglas- oder MgO-Einkristall-Plättchen mit einer Kantenlänge von 1 cm und einer Dicke von 1 mm. Wie auch bei der Probenherstellung für die elektrischen Messungen bei Normaldruck werden auf die Ecken der Substrate viertelkreisförmige, dünne Gold- bzw. Platin-Kontakte mit Hilfe einer Schattenmaske (s. Abbildung 6.4) in einem Sputter-Coater aufgebracht. Allerdings erfolgt hier die Abscheidung der Metall-Kontakte vor der Deposition des TCOs, die TCO-Schicht wird also von der Rückseite her kontaktiert.

Das Substrat mit Metall-Kontakten wird mit Hilfe von Schrauben, Muttern und Unterlegscheiben an den Kanten auf einen elektrisch isolierenden Probenhalter aus Al_2O_3 geschraubt. Anschließend werden die Kontakte der Anschlussleitungen für die elektrischen Messungen an Schrauben befestigt. Die Kontaktierung der Probe erfolgt also über die Schrauben und Unterlegscheiben auf den Metall-Kontakten. Die stromführenden Teile sind dabei nicht in Kontakt mit der Oberfläche des Probenhalters aus Al_2O_3 , der während der Deposition unweigerlich auch beschichtet

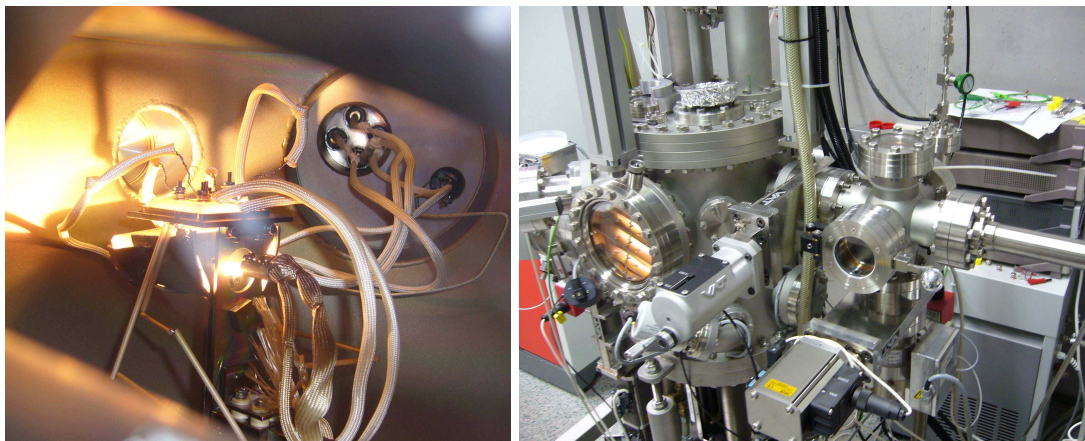


Abbildung 6.7.: Fotografie einer TCO-Schicht während eines *in situ* Relaxationsexperiments in der UHV-Depositionskammer (links). Rechts ist eine Fotografie der gesamten UHV-Kammer mit Peripherie zu sehen.

wird. Dies stellt sicher, dass der Stromfluss während der elektrischen Messungen auf die Probe beschränkt ist. Die Probertemperatur wird mit Hilfe eines Thermoelements, dessen Fühler in die Oberfläche eines Glass-Plättchens eingeschmolzen ist, direkt neben dem Substrat gemessen. Die Deposition der TCO Schichten erfolgt, wie bereits in Abschnitt 6.2 beschrieben, mit Hilfe der Magnetron-Kathodenzerstäubung.

Als Messgeräte werden ein Elektrometer (Modell 6617B), eine Stromquelle (Modell 6220) sowie eine *low-current* Matrixkarte (Modell 7152) mit 7001 Mainframe der Firma Keithley eingesetzt, die mit Hilfe eines selbst geschriebenen Messprogramms auf der Basis von LabVIEW (National Instruments) gesteuert werden. Als Messprinzip wird auch hier die van-der-Pauw Methode [159] angewandt. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit werden alle vier Ecken der Probe bei der Stromeinprägung und Spannungsmessung paarweise durchpermutiert. Etwaige Thermospannungen werden durch Umkehr der Stromrichtung und anschließende Mittelung des Spannungsabfalls korrigiert. Darüber hinaus werden der Druck in der Messkammer und die Probertemperatur mitgeschrieben. Außerdem bietet das Messprogramm die Möglichkeit der Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien.

Die Gasdosierung erfolgt über das Messprogramm mit Hilfe von Massenflussreglern (MKS Instruments). Der Sauerstoffdruck in der Messkammer wird dabei durch den Gasfluss und die Stellung des Drei-Wege-Plattenventils zwischen Kammer und Turbomolekularpumpe (variabler effektiver Pumpquerschnitt) bestimmt. Damit sind während des Betriebs der Turbomolekularpumpe, je nach Basisdruck der Kammer, definierte Sauerstoffdrücke zwischen $\sim 10^{-5}$ -0,1 Pa möglich.

Teil II.

Oberflächen- und Schichteigenschaften

7. Kathodenzerstäubte SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten

7.1. Ausgangssituation

Zinnoxid besitzt seit Jahrzehnten eine breite Anwendung als transparentes Elektrodenmaterial in optoelektronischen Bauteilen sowie als aktives Material in Gassensoren und wird somit seit langer Zeit intensiv erforscht [1, 2, 6, 179]. Je nach Anwendungszweck werden unterschiedliche Anforderungen an die elektrische Leitfähigkeit, optische Transparenz und Morphologie des Materials gestellt, um nur einige Eigenschaften zu nennen. Eine Vielzahl chemischer und physikalischer Methoden ist zur Herstellung dünner SnO_2 Schichten verfügbar (s. hierzu auch Abschnitt 4.1.4). Als extrinsische Dotanden werden für SnO_2 vorwiegend Fluor oder Antimon eingesetzt. Dabei werden die höchsten Leitfähigkeiten von $\sim 5000 \text{ S/cm}$ für Fluor-dotiertes SnO_2 mittels chemischer Gasphasen-Deposition (engl. *chemical vapor deposition*, *CVD*) unter Verwendung von HF als Fluor-Quelle erzielt [68, 73, 179, 180]. Dies liegt im Bereich von Zinn-dotiertem Indiumoxid (engl. *indium tin oxide*, *ITO*), für das mit $\sim 10^4 \text{ S/cm}$ die höchste elektrische Leitfähigkeit für kommerziell eingesetzte transparente Oxidmaterialien berichtet wird [1, 179, 180]. Als nachteilig für manche Anwendungen erweist sich die hohe Rauigkeit von CVD $\text{SnO}_2\text{:F}$ Dünnschichten. So sind beispielsweise glatte Elektroden-Oberflächen für eine homogene Feldverteilung in organischen optoelektronischen Bauteilen unabdingbar [99, 181, 182].

Für die großflächige Herstellung glatter Oxid-Dünnschichten (mittlere quadratische Rauigkeit $\sim 1 \text{ nm}$) hat sich die Methode der Magnetron-Kathodenzerstäubung etabliert [1, 104, 183]. Zur Dotierung von SnO_2 wird in der Magnetron-Kathodenzerstäubung vorwiegend Antimon eingesetzt, da eine Abscheidung unter Verwendung von bereits dotierten Targets mit definierter Zusammensetzung erfolgen kann. Allerdings liegen die mit $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ erzielten Leitfähigkeiten im Allgemeinen etwa eine Größenordnung unter der von $\text{SnO}_2\text{:F}$ [1, 68, 73, 179], was für einige Anwendungen nicht ausreichend ist.

Als Ursache für die geringere Leitfähigkeit wird in der Literatur die Dual-Valenz von Antimon diskutiert [71, 73, 78–80, 184–187]. So ist Sb^{5+} in SnO_2 als flacher Donor aktiv [77, 188], während Sb^{3+} tiefe Akzeptor-Störstellen ausbildet [78–80], was zur Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Darüber hinaus wird aufgrund des deutlichen Größenunterschieds von Sb^{3+} zu Sn^{4+} des Wirtsgitters häufig eine Segregation von Antimon an der Oberfläche bzw. den Korngrenzen beobachtet [78–80, 184–187].

Neben der elektrischen Leitfähigkeit, die durch die Ladungsträgerkonzentration (abhängig von der Fermi-Niveau-Position relativ zu den Bandkanten) und -Beweglichkeit vorgegeben wird, sind die Oberflächenpotentiale, d.h. Austrittsarbeit und Ionisationspotential, von SnO_2 für einige Anwendungen wie beispielsweise organische Leuchtdioden oder Solarzellen relevant. Grundlegende systematische Untersuchungen hierzu wurden für einkristalline SnO_2 Oberflächen verschiedener Orientierung in Arbeiten von Batzill und Diebold [33, 87, 189, 190] und Semancik et al. [89, 90, 191–193] beschrieben. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck während der Präparation der SnO_2 Oberflächen wird eine Änderung der Terminierung beobachtet, was zu einer Variation des Oberflächendipols führt. Reduzierte Oberflächen besitzen demnach effektiv Sn^{2+} Zustände an der Oberfläche, die unter oxidierenden Bedingungen zu Sn^{4+} aufoxidiert werden (s. hierzu auch Abschnitt 4.1.3). Absolute Werte für die Austrittsarbeit von $\phi \approx 4,7 \text{ eV}$ und $\phi \approx 5,7 \text{ eV}$ sind jedoch nur für die reduzierte und oxidierte (101) Oberfläche von SnO_2 verfügbar [33, 87]. Für die SnO_2 (110) Oberfläche sind lediglich relative Änderungen der Austrittsarbeit zwischen oxidiert und reduzierter Terminierung berichtet, die im Bereich von 0,5 eV [194], 0,6–1,2 eV [195] und 0,7–1,2 eV [89] liegen. Eine systematische Untersuchung der Oberflächenpotentiale in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks von polykristallinen SnO_2 Dünnschichten, wie sie in der Anwendung relevant sind, existiert bis dato nicht.

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der Magnetron-Kathodenzerstäubung eingesetzt, da sie durch Variation der Prozessgaszusammensetzung (Ar, bzw. Ar und O_2) schon während der Herstellung der Schichten eine extreme Bandbreite des Sauerstoffpartialdrucks (des chemischen Potentials des Sauerstoffs) zugänglich macht, und somit eine große Variation der Schichteigenschaften ermöglicht. Dieses Konzept wurde bereits erfolgreich für ITO [12] und ZnO:Al [11] angewandt.

Im folgenden Kapitel soll der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks während der Präparation auf die Volumen- und Oberflächeneigenschaften dünner SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten systematisch untersucht werden. Als neuwertig sind hierbei

die „Spielräume“ der elektrischen Leitfähigkeit (Dotierung, Fermi-niveau-Position) sowie der Oberflächenpotentiale anzusehen, die sich für SnO_2 über einen weiten Bereich variieren lassen. Weiterhin werden die optischen Eigenschaften und die Struktur dünner SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten untersucht. Durch Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden werden die elektronischen Eigenschaften der hergestellten Dünnschichten im Volumen und an der Oberfläche korreliert.

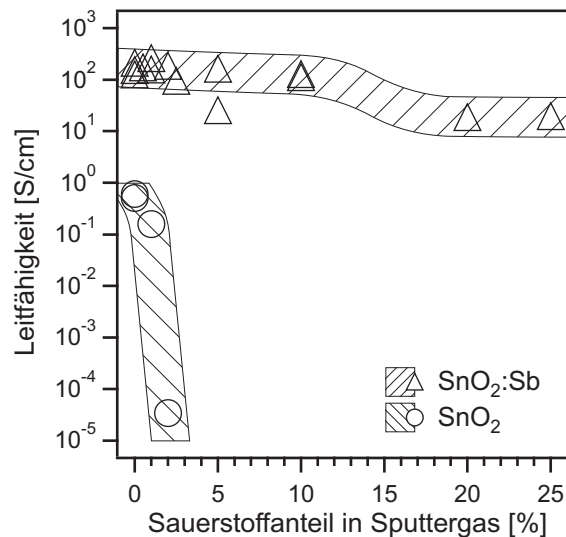
7.2. Elektrische und optische Eigenschaften

Ergebnisse

Abbildung 7.1 zeigt die elektrische Leitfähigkeit undotierter und Sb-dotierter SnO_2 Dünnschichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas während der Deposition. Alle Proben werden bei 200 °C bzw. 400 °C mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung auf Quarzglas-Substraten abgeschieden (Details zur Probenpräparation s. Abschnitt 6.2). Die Leitfähigkeit wird nach der Vier-Punkt-Methode bestimmt. Die Messung der Schichtdicke erfolgt mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers. Im Falle von undotiertem SnO_2 beträgt die elektrische Leitfähigkeit für Schichten, die mit reinem Argon als Sputtergas abgeschieden werden, $\sim 0.5 \text{ S/cm}$. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Sputtergas auf 2 % führt zu einer deutlichen Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit um ca. vier Größenordnungen auf $\sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von undotierten SnO_2 Schichten, die mit mehr als 2 % Sauerstoff abgeschieden werden, ist aufgrund ihres hohen Widerstandes mit dem verwendeten Vier-Punkt-Messaufbau nicht möglich.

Für Sb-dotierte SnO_2 Schichten, die unter reduzierenden Bedingungen hergestellt werden, beträgt die höchste gemessene elektrische Leitfähigkeit $\sim 300 \text{ S/cm}$, was einer Erhöhung um nahezu vier Größenordnungen gegenüber dem undotierten SnO_2 entspricht. Im Gegensatz zum undotierten Material ist nur eine schwache Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffanteil im Sputtergas zu beobachten. Bis zu einem Sauerstoffanteil von 10 % tritt praktisch keine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit auf. Erst für hohe Sauerstoffgehalte von 20 bzw. 25 % sinkt die elektrische Leitfähigkeit um lediglich eine Größenordnung auf $\sim 20 \text{ S/cm}$. Trotz des hohen Sauerstoffgehalts im Sputtergas liegt dieser Wert noch deutlich über den höchsten gemessenen Leitfähigkeiten des unter reduzierenden Bedingungen hergestellten undotierten SnO_2 .

Abbildung 7.1: Leitfähigkeit von undotierten und Sb-dotierten SnO_2 Dünnschichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Sputtergas während der Deposition. Die schraffierten Bänder dienen zur Verdeutlichung des tendenziellen Verlaufs der Messwerte.



Mit kommerziellen, durch chemische Gasphasen-Abscheidung (*chemical vapor deposition*, *CVD*) abgeschiedenen Fluor-dotierten SnO_2 Dünnschichten werden Leitfähigkeiten bis $\sim 5000 \text{ S/cm}$ erzielt [1, 179]. Im Vergleich hierzu sind die höchsten gemessenen Leitfähigkeiten der hergestellten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Filme deutlich geringer, liegen jedoch im Bereich von Werten aus der Literatur für Sb-dotiertes SnO_2 , das mit vergleichbaren Verfahren und optimierten Prozessparametern hergestellt wurde [1, 71, 73]. Ebenfalls sind die höchsten gemessenen Leitfähigkeiten für die unter reduzierten Bedingungen hergestellten undotierten SnO_2 Filme konsistent mit Berichten aus der Literatur [1, 74, 130]. Beides weist auf eine gute Qualität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten hin.

Eine weitere Methode, die vielfach zur Untersuchung der optischen Eigenschaften und Ladungsträgerkonzentration von TCOs eingesetzt wird, ist die optische UV-VIS-NIR-Transmissionsspektroskopie. Abbildung 7.2 zeigt optische Transmissionsspektren verschiedener SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten. Gegenüber der undotierten Probe weisen die Transmissionsspektren der Sb-dotierten SnO_2 Schichten eine ausgeprägte Blauverschiebung der Absorptionskante auf. Diese Vergrößerung der optischen Bandlücke wird nach ihren Entdeckern als *Burstein-Moss-Shift* [196, 197] bezeichnet und kann bei entarteten Halbleitern auftreten, da nur optische Übergänge von besetzten Valenz- in unbesetzte Leitungsbandzustände angeregt werden können. Weiterhin zeigt das Transmissionsspektrum der undotierten Probe keine Dämpfung der Intensität im Bereich der *Plasma-Kante* bei hohen Wellenlängen. Im Gegensatz hierzu können im Falle der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten, aufgrund der hohen freien Ladungsträgerkonzentration, Plasmonen in diesem Wellenlängenbereich optisch angeregt werden, wodurch sich die Transmission verringert. Durch die höhere Schichtdicke der undotierten ($\sim 740 \text{ nm}$) gegenüber den bei-

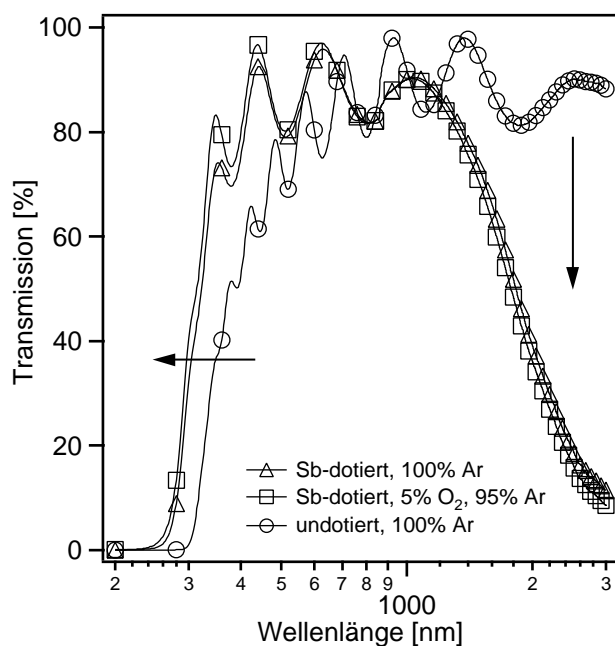


Abbildung 7.2: Transmissionspektren kathodenzerstäubter undotierter und Sb-dotierter SnO_2 Dünnschichten auf Quarzglas. Im Falle des Sb-dotierten SnO_2 wurden zwei verschiedene Prozessgaszusammensetzungen von 100 % Ar (371 nm Schichtdicke) bzw. 95 % Ar mit 5 % O_2 (369 nm Schichtdicke) verwendet. Der undotierte SnO_2 Film mit einer Schichtdicke von 740 nm wurde mit reinem Ar als Prozessgas abgeschieden.

den $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Proben (beide ~ 370 nm), ist in deren Transmissionsionspektrum eine größere Anzahl von Oszillationen der Intensität, hervorgerufen durch Interferenzen, zu beobachten. Interferenzen treten nur bei vergleichsweise glatten Schichten auf.

Die Transmissionsspektren der beiden verschiedenen $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Sowohl die unter reduzierenden Bedingungen mit reinem Argon hergestellte als auch die unter oxidierenden Bedingungen (5 % O_2 /95 % Ar) abgeschiedene Probe zeigen beide eine ausgeprägte Dämpfung der Intensität bei hohen Wellenlängen und eine gleiche Lage der Absorptionskanten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der geringen Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffanteil im Prozessgas (vgl. Abbildung 7.1).

Aufgrund von Interferenzeffekten und der daraus resultierenden Modulierung der transmittierten Lichtintensität, sowie fehlender Informationen über das spektrale Reflexionsverhalten der Proben, ist die direkte Bestimmung der optischen Bandlücke aus den gemessenen Transmissionsspektren nicht möglich. Zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurden die spektralen Absorptionskoeffizienten der Dünnschichten daher mit Hilfe des Programms Diplot [198], unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes und der Fresnel'schen Gleichungen berechnet. Das Programm liefert die zur Bestimmung der Reflexion und Absorption fehlenden Daten wie Interferenzparameter (Brechungsindex und Schichtdicke), Bandlücke und Streukoeffizienten aus der Anpassung der Messwerte.

Abbildung 7.3: Quadratische Auftragung des Absorptionskoeffizienten α multipliziert mit der Energie $h\nu$ zur Bestimmung der optischen Bandlücke von kathodenzerstäubten undotierten und Sb-dotierten SnO_2 Dünnschichten auf Quarzglas (nur jeder 10. Datenpunkt mit Symbol versehen). Im Falle des Sb-dotierten SnO_2 wurden zwei verschiedene Prozessgaszusammensetzungen von 100 % Ar (371 nm Schichtdicke) bzw. 95 % Ar mit 5 % O_2 (369 nm Schichtdicke) verwendet. Der undotierte SnO_2 Film mit einer Schichtdicke von 740 nm wurde mit reinem Ar als Prozessgas abgeschieden. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die Vorgehensweise zur Bestimmung der optischen Bandlücke.

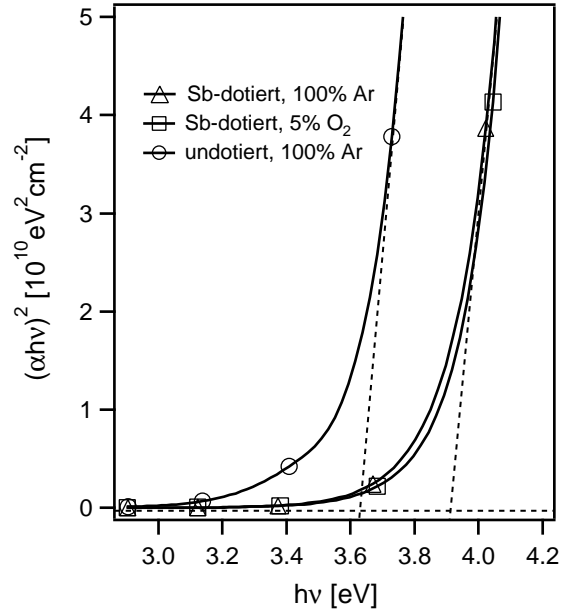


Abbildung 7.3 zeigt die aus den Transmissionsspektren berechneten spektralen Absorptionskoeffizienten der undotierten und der beiden Sb-dotierten SnO_2 Dünnschichten. Die Darstellung erfolgt in der für direkte Halbleiter üblichen quadratischen Auftragung von Absorptionskoeffizient multipliziert mit der Energie $(\alpha h\nu)^2$ über der Energie $h\nu$ [69, 73, 199–201]. Die optische Bandlücke wird aus der Interpolation des linearen Bereiches der Kante auf den Untergrund bestimmt. Für die undotierte SnO_2 Probe ergibt sich damit eine optische Bandlücke von $\sim 3,6$ eV, was in etwa der fundamentalen Bandlücke von SnO_2 entspricht [202]. Im Gegensatz hierzu weisen beide SnO_2 Proben eine größere optische Bandlücke von $\sim 3,9$ eV auf.

Diskussion

Durch Röntgenabsorptionsmessungen [184, 203, 204] und Mössbauer-Spektroskopie [205] konnte gezeigt werden, dass eine Dotierung von SnO_2 mit Sb durch die Substitution von Sn-Gitterplätzen durch Sb ($\text{Sb}_{\text{Sn}}^\bullet$) erfolgt. Weiterhin ergaben Messungen von Marley und Dockerty [188], sowie theoretische Untersuchungen von Robertson [77], flache Störstellen für Sb-Dotanden in SnO_2 . Bei Raumtemperatur sollten daher alle Störstellen ionisiert sein. Eine Abschätzung der zu erwartenden Leitfähigkeit aus der ursprünglichen Sb Konzentration des verwendeten Target-Materials ist somit unter der Annahme möglich, dass alle Sb Donatoren zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Die Sb Konzentration des verwendeten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Targets

beträgt 2,8 At.-%, was einer Dichte von Sb Atomen von $\sim 8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ in den hergestellten Dünnschichten entspricht. Dieser Wert stellt gleichzeitig die höchste zu erwartende freie Elektronendichte dar, sofern die Sb Konzentrationen von Target und Proben übereinstimmen. Quantitative Untersuchungen der Zusammensetzung der hergestellten Dünnschichten mittels PES (s. Abschnitt 7.4 Abbildung 7.12) bestätigen diese Annahme. Unter Verwendung einer mittleren Elektronenbeweglichkeit von $\mu = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ als typischen Wert für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ mit vergleichbarer Dotierkonzentration [1] lässt sich nach Gleichung 2.5 eine maximale zu erwartende Leitfähigkeit von $\sim 2600 \text{ S/cm}$ für die hergestellten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten abschätzen. Die höchsten gemessenen Leitfähigkeiten der in dieser Arbeit untersuchten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Proben liegen mit $\sim 300 \text{ S/cm}$ eine Größenordnung unter diesem Wert. In der Literatur werden ebenfalls keine signifikant höheren Leitfähigkeiten für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ beschrieben [1, 71, 73]. Offensichtlich trägt nur ein Teil der vorliegenden Sb Atome zur Ladungsträgerkonzentration bei.

Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt kann der unvollständige Einbau von Sb in das SnO_2 Wirtsgitter bzw. dessen bivalenter Charakter sein. In SnO_2 ist nur Sb in der formalen Oxidationsstufe +V als Donor elektrisch aktiv. Jedoch kann Sb in SnO_2 auch in der Oxidationsstufe +III vorliegen, was die Ausbildung tiefer Akzeptor-Störstellen zur Folge hat und somit die elektrische Leitfähigkeit verringert [78–80]. Der Einbau von Sb^{3+} in das SnO_2 Wirtsgitter ist durch den starken Größenunterschied zu Sn^{4+} allerdings erschwert. Häufig wird daher eine Segregation von Sb^{3+} an Korngrenzen bzw. der Oberfläche von SnO_2 beobachtet [78–80, 184–187]. Dieser Punkt wird in Abschnitt 7.4 bei der Diskussion der Zusammensetzung der hergestellten Filme erneut aufgegriffen.

In undotiertem Zinnoxid wird die elektrische Leitfähigkeit (n-Typ) durch Sauerstoffunterschuss ($\text{SnO}_{2-\delta}$) hervorgerufen [26, 28, 74–76]. Als intrinsische Donatoren kommen hier die ionisierte Sauerstoffleerstelle $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ und interstitielles Zinn $\text{Sn}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ in Betracht, wenngleich in der Literatur das Modell der Sauerstoffleerstelle in SnO_2 überwiegend etabliert ist [27, 28, 73–77]. Eine ausführlichere Diskussion der Defektchemie von SnO_2 ist in Abschnitt 4.1.2 auf Seite 37 zu finden. Durch Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas ändert sich das chemische Potential des Sauerstoffs. Unter reduzierenden Bedingungen, d.h. bei der Schichtdeposition mit reinem Ar bzw. geringen Sauerstoffanteilen, liegt eine hohe Anzahl von elektronenspendenden intrinsischen Defekten vor. Das Material weist einen relativ großen Sauerstoffunterschuss auf. Eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts im Sputtergas bewirkt eine Verringerung der Konzentration intrinsischer Donatoren während der Herstellung

der nominell undotierten SnO_2 Schichten. Die Folge ist eine deutliche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffgehalt im Sputtergas für undotiertes SnO_2 .

Im Vergleich zum undotierten Material liegen die elektrischen Leitfähigkeiten der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten bei etwa drei Größenordnungen höheren Werten. Die höhere Leitfähigkeit wird mit Sicherheit durch die Konzentration von $\text{Sb}_{\text{Sn}}^\bullet$ Donatoren vorgegeben. Intrinsische Defekte wie in undotiertem SnO_2 spielen aufgrund ihrer weitaus geringeren Konzentration praktisch keine Rolle. Im Gegensatz zu undotiertem SnO_2 zeigt eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Sputtergas nahezu keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der hergestellten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten. Selbst unter stark oxidierenden Bedingungen ($>10\%$ O_2) liegen die Leitfähigkeiten deutlich über denen von undotiertem SnO_2 , das unter stark reduzierenden Bedingungen hergestellt wurde. Darüber hinaus ist keine Verschiebung der optischen Bandlücke von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ zu beobachten. In diesem Verhalten unterscheidet sich $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ deutlich von anderen gebräuchlichen TCOs wie $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (engl. *indium tin oxide*, ITO) [206–208] und ZnO:Al [131, 206]. Die ausgeprägte Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wird bei diesen Materialien durch die Bildung kompensierender Defekte erklärt, welche als Zink-Leerstellen in ZnO:Al bzw. Sauerstoff-Zwischengitteratomen in ITO identifiziert wurden [26]. Die Bildung kompensierender Defekte wie O_i bzw. V_{Sn} scheint in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ hingegen, aufgrund des nur geringen Platzes auf interstitiellen Positionen des Rutilgitters bzw. der hohen Ladung von Zinn-Leerstellen, selbst bei hohen Sauerstoffdrücken energetisch ungünstig zu sein. In der Literatur verfügbare Defekt-Rechnungen für SnO_2 stimmen mit diesem Ergebnis überein [27, 28, 84].

7.3. Struktur und Topographie

Struktur

Abbildung 7.4 zeigt Röntgendiffraktogramme verschiedener durch Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellter $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten. Als Substrate für die Abscheidung der Filme wurden Kalk-Natron-Glasscheiben verwendet. Anhand der in Abbildung 7.4 zusätzlich dargestellten Reflexlagen und Intensitäten einer SnO_2 Pulverprobe kann eine Zuordnung der Reflexe der polykristallinen $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten erfolgen. Fremdphasen wie z.B. Antimonoxid treten nicht auf. Alle Diffraktogramme deuten auf phasenreines SnO_2 hin.

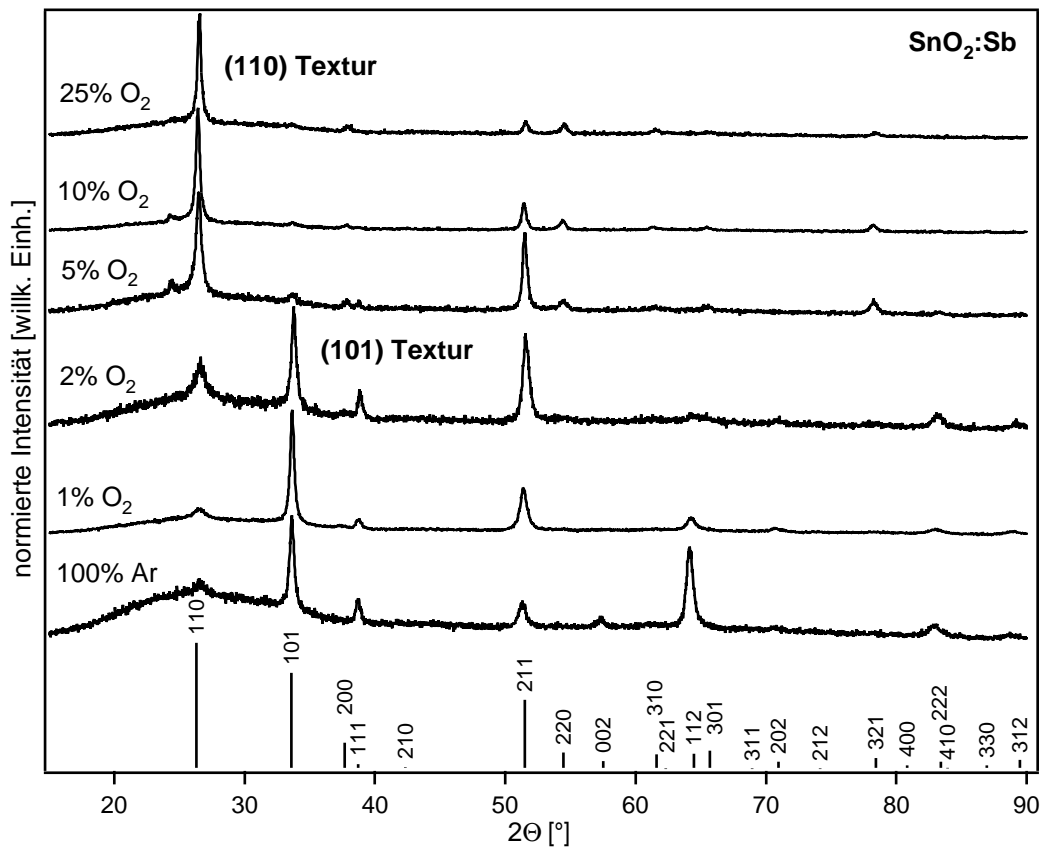
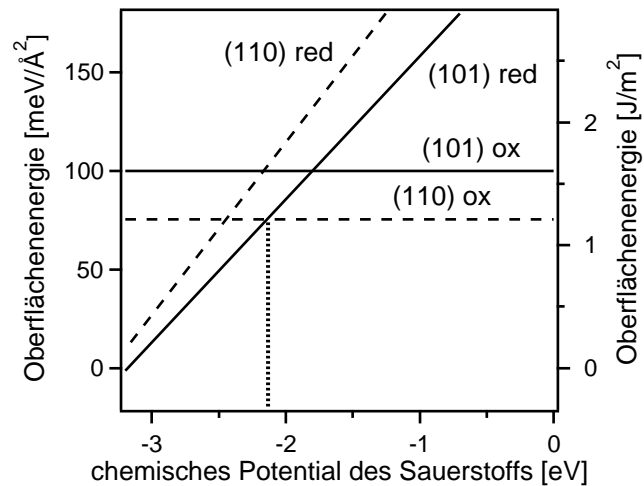


Abbildung 7.4.: Röntgendiffraktogramme verschiedener kathodenzerstäubter $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten. Die jeweiligen Sauerstoffanteile im Prozessgas sind in der Abbildung angegeben. Zum Vergleich sind Reflexlagen und Intensitäten von reinen Zinnoxid-Pulverproben (JCPDS 88-0287) dargestellt.

Unter reduzierenden Bedingungen mit reinem Argon als Sputtergas hergestellte $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten weisen vorwiegend (101) und (112) Reflexe im Röntgendiffraktogramm auf. Durch Zugabe von 1% Sauerstoff zum Prozessgas wird die Intensität des (112) Reflexes drastisch reduziert, die Intensität des (211) Reflexes nimmt leicht zu. Die mit 2% O_2 im Prozessgas hergestellte Schicht zeigt noch immer eine vorwiegende (101) Orientierung, jedoch mit vergleichbarer Intensität des (211) Reflexes. Darüber hinaus ist ein Anstieg der Intensität des (110) Reflexes zu erkennen. Für Sauerstoffanteile $\geq 5\%$ werden die Diffraktogramme der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Proben von (110) Reflexen dominiert. Außerdem nimmt die Intensität des (211) Reflexes mit steigendem Sauerstoffanteil im Prozessgas wieder ab. Alle Proben zeigen einen vergleichbaren Beitrag des (111) Reflexes.

Der Übergang der vorzugsweisen Orientierung der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten von (101) zu (110) in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt des Sputtergases wird auf die verschiedenen Stabilitäten der beteiligten Oberflächen zurückgeführt. In Abbildung

Abbildung 7.5: Theoretischer Verlauf der Oberflächenenergien für die oxidierte und reduzierte Terminierung der beiden energetisch günstigsten SnO_2 Oberflächen in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs. Der dargestellte Bereich des chemischen Potentials des Sauerstoffs entspricht dem Stabilitätsbereich von SnO_2 (nach Batzill und Diebold [33]).



7.5 sind aus der Literatur [33] extrahierte (101) und (110) Oberflächenenergien von SnO_2 in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs dargestellt. Unter reduzierenden Bedingungen, d.h. bei niedrigen chemischen Potentials des Sauerstoffs, weisen die reduzierten Oberflächenterminierungen (s. Abschnitt 7.4) eine höhere Stabilität auf als die oxidierten. In dieser Situation besitzt die (101) Oberfläche eine niedrigere Energie als die (110) Oberfläche. Für höhere chemische Potentiale des Sauerstoffs wird die Bildung oxidierten Oberflächenterminierungen energetisch günstiger. Jedoch ist nun die (110) Oberfläche energetisch bevorzugt. Dieses Ergebnis stimmt mit den röntgenographischen Untersuchungen der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Filme überein und verdeutlicht den Einfluss der Oberflächenenergien auf das präferenzielle Wachstum kathodenzerstäubter Schichten. Die Oberflächenenergie ist unabhängig von der verwendeten Methode, deshalb sollte dieser Mechanismus auch bei anderen Präparationsprozessen, aber auch Materialien, wirksam sein.

Der Wechsel der Vorzugsorientierung mit steigendem Sauerstoffpartialdruck wurde auch in Untersuchungen von Suzuki und Mizuhashi [71] und Stjerna *et al.* [73] an kathodenzerstäubten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten beobachtet, die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden. Andere Berichte über die Vorzugsorientierung von SnO_2 Filmen [209–213] sind nur schwer vergleichbar, da die Filme mit anderen Verfahren, auf einkristallinen Substraten oder anderen Parametervariationen hergestellt wurden. Dawar und Mitarbeiter stellten beispielsweise einen Wechsel der Orientierung in Richtung (110) nach Auslagerung mit Hilfe eines Lasers fest [213]. Dieses Verhalten würde mit den hier gezeigten Ergebnissen übereinstimmen, sofern die Auslagerung in Luft, d.h. bei hohem chemischen Potential des Sauerstoffs, erfolgte. Obwohl dies sehr wahrscheinlich ist, sind die genauen experimentellen Bedingungen nicht spezifiziert.

Entsprechend Abbildung 7.5 sind reduzierte Oberflächenterminierungen für ein chemisches Potential des Sauerstoffs von $\mu(\text{O}) < -2,1 \text{ eV}$ zu erwarten. Bei der zur Herstellung der Schichten verwendeten Substrattemperatur von 400°C entspricht dies einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} < 10^{-15} \text{ Pa}$ (s. Gleichung 2.7 und Abbildung 2.1). Ein solch niedriger effektiver Partialdruck kann durch einen inhärenten Metallüberschuss auf der Oberfläche während der Sputter-Deposition erklärt werden. Während der Kathodenzerstäubung werden Zinn und Sauerstoff in einem nahezu stöchiometrischen Verhältnis von der Target-Oberfläche entfernt (präferenzielles Sputtern wird hier vernachlässigt). Vermutlich sind die Haftkoeffizienten von Zinn und Sauerstoff auf der Substratoberfläche, aufgrund des unterschiedlichen Dampfdrucks und der erforderlichen Dissoziation von O_2 -Molekülen auf der Oberfläche, deutlich verschieden. Während für Metalle der Haftkoeffizient typischerweise nahezu eins ist, wird für Sauerstoff ein deutlich geringerer Wert erwartet. Eine genaue Quantifizierung des effektiven Sauerstoffpartialdruckes ist an dieser Stelle nicht möglich, jedoch zeigen die Röntgendiffraktogramme (s. Abbildung 7.4) und PES Untersuchungen (s. Abschnitt 7.4.4 auf S. 111) der hergestellten Schichten deutlich, dass der Sauerstoffpartialdruck die Stabilitätsgrenze von SnO_2 nicht nennenswert unterschreitet, da kein SnO beobachtet wird.

Topographie

Die Topographie der hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) untersucht. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein MFP-3D des Herstellers Asylum Research. Als Messspitzen wurden Si-Cantilever der Firma μ -Mash (NSC21B) mit einer Federkonstanten von $17,5 \text{ N/m}$ und einem Krümmungsradius von 10 nm verwendet, wobei die Messungen im sog. intermittierenden Kontaktmodus oder auch Tapping-Modus (engl. *to tap*, antippen) erfolgten. Abbildung 7.6 zeigt die AFM-Aufnahmen einer $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ und einer undotierten SnO_2 Schicht, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden. Beide Schichten wurden durch Magnetron-Kathodenzerstäubung mit Standardparametern und 100% Ar im Prozessgas bei 400°C abgeschieden. Die Schichtdicken betragen $\sim 400 \text{ nm}$. Zum Vergleich ist eine kommerzielle CVD $\text{SnO}_2\text{:F}$ Schicht (Asahi Glass Co., Ltd.) gezeigt, wie sie beispielsweise in Dünnschichtsolarzellen eingesetzt wird. Bei allen Schichten dient Glas als Substrat.

Die mittlere Korngröße der beiden kathodenzerstäubten Schichten beträgt etwa $50\text{--}100 \text{ nm}$, wohingegen $\text{SnO}_2\text{:F}$ eine mittlere Korngröße von etwa $100\text{--}200 \text{ nm}$ aufweist.

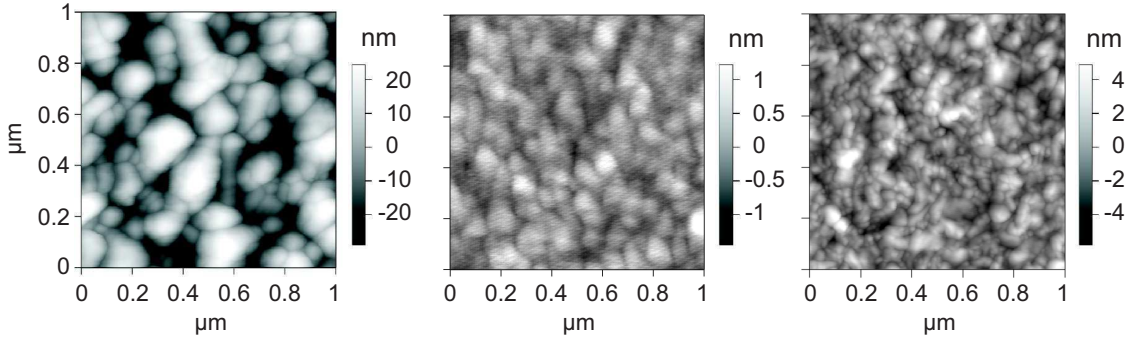


Abbildung 7.6.: AFM Aufnahmen einer kommerziellen CVD $\text{SnO}_2\text{:F}$ (links), kathodenzerstäubten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ (Mitte) und kathodenzerstäubten, undotierten SnO_2 (rechts) Schicht auf Glas.

Auffällig sind die bereits eingangs des Kapitels angesprochenen deutlichen Unterschiede in den Rauigkeiten der CVD Schicht gegenüber den kathodenzerstäubten Schichten, die bereits in der Skala des Höhen-Kontrasts der AFM-Aufnahmen ersichtlich werden.

Die Rauigkeit R_{rms} wurde entsprechend der mittleren Quadratwurzel-Beziehung der z-Höhen berechnet:

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}{N - 1}} \quad (7.1)$$

Zur Bestimmung der Rauigkeiten wurden auf jeder Probe drei verschiedene Stellen vermessen und die erhaltenen Werte gemittelt. Je nach Größe des Messbereichs ändert sich die Rauigkeit der Proben leicht, wobei erwartungsgemäß generell eine leichte Abnahme der Rauigkeit mit kleiner werdendem Messbereich auftritt. Die Rauigkeit wird daher für alle Proben für einen Messbereich mit $1\,\mu\text{m}$ Kantenlänge angegeben. Für die undotierte SnO_2 Probe beträgt die Rauigkeit $\sim 1\,\text{nm}$ während die der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schicht mit $\sim 0,5\,\text{nm}$ leicht darunter liegt. Demgegenüber weist die CVD $\text{SnO}_2\text{:F}$ Schicht eine deutlich höhere Rauigkeit von $\sim 12,7\,\text{nm}$ auf. Aufgrund der Dicke der untersuchten Schichten von $\sim 400\,\text{nm}$ ist der Einfluss der ohnehin schon sehr glatten Glas-Substrate ($R_{\text{rms}} < 0,5\,\text{nm}$) vernachlässigbar. So werden auch bei der Verwendung anderer Substrate, wie einkristallinem Si bzw. MgO , keine Änderung der Oberflächen-Morphologie beobachtet. Weiterhin kann kein signifikanter Einfluss des Sauerstoffanteils im Sputtergas auf die Morphologie der SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten, respektive mittlere Korngröße und Rauigkeit, festgestellt werden. Aufgrund der sehr niedrigen Rauigkeit der kathodenzerstäubten Schichten eignen sich diese insbesondere für Anwendungen bei denen elektrische Feldüberhöhungen an der TCO Grenzfläche vermieden werden müssen. Ein Beispiel

hierfür sind organische Leuchtdioden oder Displays [99, 181, 182]. Einschränkend wirken hierbei jedoch, wie bereits erwähnt, die zu geringen Leitfähigkeiten von Sb-dotiertem SnO_2 gegenüber $\text{SnO}_2\text{:F}$ [1, 68, 73, 179].

7.4. Photoelektronenspektroskopie

7.4.1. Durchgeführte Experimente

Eine Charakterisierung der Oberflächen der mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten erfolgte unter Verwendung der Photoelektronenspektroskopie als Methode hoher Oberflächenempfindlichkeit und chemischer Selektivität. Neben chemischen Informationen bietet diese Methode eine direkte Bestimmung der Fermi-niveau-Position relativ zu den Bandkanten ($E_F - E_{\text{VBM}}$) des Materials an der Oberfläche, die unter Annahme von Flachbandfall unmittelbar die Dotierung widerspiegelt. Weiterhin kann die Austrittsarbeit absolut gemessen werden, und damit in Verbindung mit $E_F - E_{\text{VBM}}$ auch das Ionisationspotential $I_P = E_{\text{Vak}} - E_{\text{VBM}}$, sowie bei Kenntnis der fundamentalen Bandlücke E_g die Elektronenaffinität $\chi = E_{\text{Vak}} - E_{\text{LBM}}$.

Die Präparation der SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Proben erfolgte durch Magnetron-Kathodenzerstäubung unter Verwendung von Radiofrequenz-Anregung von keramischen Targets vorgegebener Zusammensetzung in der *Oxid II* Depositionskammer des *Integrierten Systems* DAISY-MAT. Die Details zur Probenpräparation sind in Abschnitt 6.2 beschrieben. Die an den hergestellten Dünnschichten durchgeführten Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie gliedern sich in zwei Teilbereiche. Im ersten Teil werden die Ergebnisse der *in situ* durchgeführten PES vorgestellt. Der zweite Teil beschäftigt sich mit Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften unter Einsatz der PES bei hohen Gasdrücken am Synchrotron.

In situ Photoelektronenspektroskopie

Die hergestellten Dünnschichten wurden in der Depositionskammer des Integrierten Systems hergestellt und ohne Kontakt zu Luft über ein Proben-Transfersystem unter Ultrahochvakuum-Bedingungen in die Messkammer überführt. Die XPS Messungen erfolgten unter Verwendung monochromatisierter $\text{Al-K}\alpha$ Anregungsstrahlung. Ultra-Violett-Photoelektronenspektren wurden mit Hilfe von He-I-Strahlung einer Gasentladungslampe aufgenommen. Während der UP-Messungen wurde eine

konstante Beschleunigungsspannung zwischen Probe und Analysator von 1,5 V angelegt. Eine ausführliche Beschreibung des apparativen Aufbaus ist in Abschnitt 6.1 zu finden. Die Schichteigenschaften wurden durch Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas während der Herstellung beeinflusst. Die Deposition der Schichten erfolgte bei 400 °C Substrattemperatur, bei der im Allgemeinen eine gute Kristallinität erreicht wurde. Die Verwendung einer konstanten Substrattemperatur diente darüber hinaus zur Einschränkung des Parameterraums, der sich auf die Schichteigenschaften auswirkt.

Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie

Experimente mittels Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie (Hochdruck-PES) wurden am Undulator-Stahlrohr U49/2-PGM2 des Elektronen-Speicherrings BESSY II in Berlin durchgeführt. Die Anlage zur Messung von Photoelektronenspektren bei hohen Drücken wird durch das Fritz-Haber-Institut (FHI) in Berlin betrieben (nähere Informationen zur Apparatur s. Abschnitt 6.3). Aufgrund des beschränkten Zugriffs auf das verwendete Analysesystem konnte nur eine undotierte SnO_2 Dünnschicht untersucht werden. Hochdruck-PES Messungen zu $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ existieren daher zur Zeit der Anfertigung dieser Arbeit nicht. Aufgrund des Kontakts der SnO_2 Probe mit Luft während des Transports, erfolgte zunächst eine Reinigung der Probenoberfläche durch Heizen in der Messzelle unter UHV- bzw. Sauerstoffatmosphäre. Anschließend wurden Spektren der Probe in verschiedenen reduzierenden und oxidierenden Atmosphären bei erhöhter Temperatur aufgenommen. Außerdem wurden temperaturabhängige Messungen in konstanter Atmosphäre durchgeführt. Alle Spektren wurden mit einer Anregungsenergie von 600 eV gemessen.

In einer zweiten Messzeit wurden zu Vergleichszwecken eine nanokristalline SnO_2 -Sensor-Schicht mittels Hochdruck-PES untersucht. Diese Messungen fanden ebenfalls am Elektronen-Speicherring BESSY II in Berlin unter Verwendung der Analyseeinheit des FHI, jedoch am Dipol-Magnet-Strahlrohr ISIS (engl. *Innovative Station for In Situ Spectroscopy*), statt. Die experimentelle Vorgehensweise entsprach der der vorangegangenen Messungen an der kathodenzerstäubten SnO_2 Schicht. Allerdings wurden die Spektren mit einer Anregungsenergie von 750 eV gemessen. Bei der Sensor-Probe handelte es sich um eine durch Spin-Coating auf Si aufgebrachte undotierte SnO_2 -Schicht mit einer mittleren Korngröße von ~ 300 nm, die bei ~ 500 °C in Luft getempert wurde. Die Schichtdicke betrug mehrere μm .

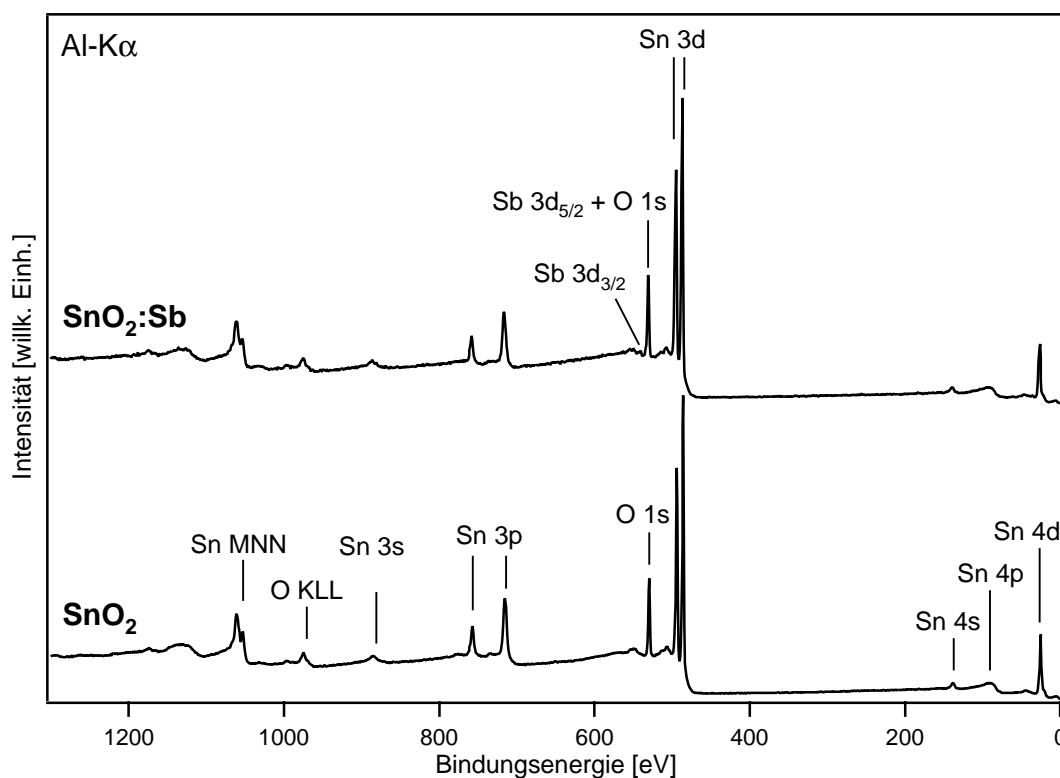


Abbildung 7.7.: Übersichtsspektren kathodenzerstäubter SnO_2 und $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Dünnschichten angeregt mit monochromatischer $\text{Al-K}\alpha$ Röntgenstrahlung.

7.4.2. Exemplarische Spektren

Abbildung 7.7 zeigt beispielhaft mit $\text{Al-K}\alpha$ Strahlung angeregte XP-Übersichtsspektren zweier kathodenzerstäubter SnO_2 und $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Dünnschichten. Alle Emissionslinien werden durch Zinn bzw. Sauerstoff verursacht, im Falle von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ist ein zusätzlicher Beitrag durch Antimon vorhanden. Kontaminationen wie z.B. Kohlenstoff werden nicht beobachtet.

Rumpfniveau- und Valenzbandemissionen, gemessen mit hoher Auflösung, von kathodenzerstäubten SnO_2 und $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Dünnschichten sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Die Filme wurden mit verschiedenen Sauerstoffgehalten im Sputtergas bei einer Substrattemperatur von 400°C hergestellt.

Die Emissionen von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ zeigen höhere Bindungsenergien als die unter gleichen Bedingungen hergestellten undotierten SnO_2 Schichten. Sowohl für undotiertes SnO_2 als auch für $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ werden die Bindungsenergien der $\text{Sn 3d}_{5/2}$ und O 1s Rumpfniveauemissionen mit steigendem Sauerstoffgehalt im Sputtergas zu niedrigeren Werten verschoben. Die $\text{Sn 3d}_{5/2}$ Emissionen des undotierten SnO_2 weisen

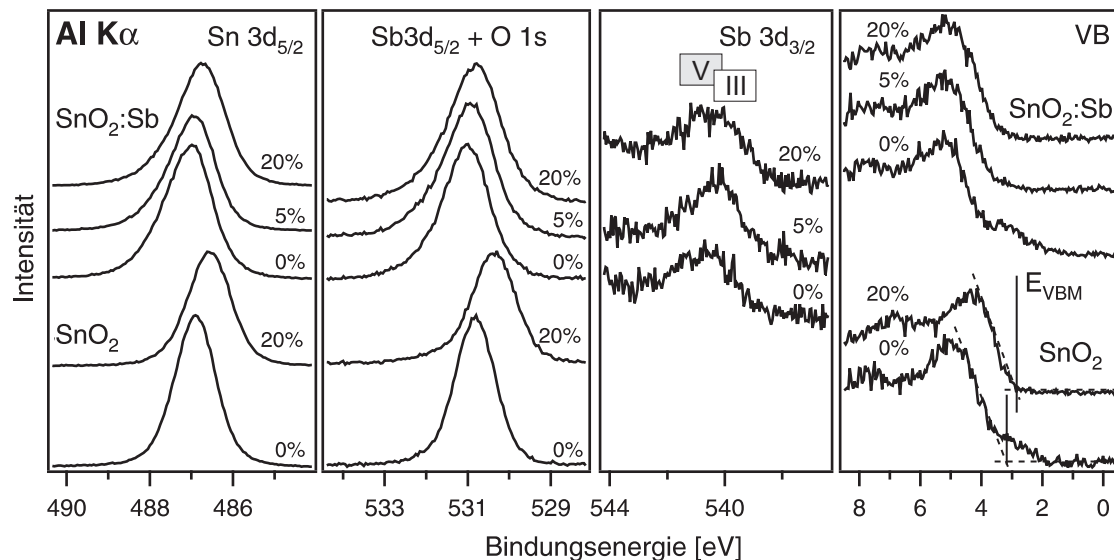


Abbildung 7.8.: XP-Rumpfniveau- und -Valenzbandemissionen verschiedener undotierter und Sb-dotierter SnO_2 Dünnschichten. Der jeweilige Sauerstoffanteil im Sputtergas ist für jede Emissionslinie angegeben. Die chemische Verschiebung gemäß der Literatur [214, 215] zwischen den Sb $3d_{3/2}$ Emissionen der Oxidationsstufen V und III wird durch die beiden Kästen gekennzeichnet. Im unteren rechten Teil der Abbildung ist die Vorgehensweise zur Bestimmung der Valenzbandmaximum-Bindungsenergie (E_{VBM}) verdeutlicht. Die Bindungsenergie Null entspricht der Fermienergie

eine symmetrische Linienform auf. Im Falle von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ist für niedrige Sauerstoffgehalte eine deutliche Asymmetrie, hervorgerufen durch eine zweite, höher-energetische Komponente, zu beobachten. Dies ist auf einen sog. *Endzustandseffekt*, resultierend aus der Abschirmung des während der Photoemission generierten Photoloches durch freie Elektronen (engl. *screening effect*), zurückzuführen. Dieser ist bereits in der Literatur ausführlich für hochdotierte $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ [88, 216] und ITO [217] Schichten beschrieben. Für hohe Sauerstoffanteile im Sputtergas besitzt die $\text{Sn } 3d_{5/2}$ Emission der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten eine weniger starke Asymmetrie, die mit der niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit dieser Schichten (s. Abbildung 7.1) korreliert.

Sowohl die absoluten Bindungsenergien der Rumpfniveauemissionen als auch die asymmetrische Linienform weisen auf eine hohe freie Elektronenkonzentration in reduzierten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten hin. Für undotiertes SnO_2 wird hingegen auch unter reduzierenden Bedingungen eine niedrige freie Elektronenkonzentration erwartet. Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Sputtergas sollte entsprechend der XPS Messungen sowohl für SnO_2 als auch $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ eine deutliche Verringerung der freien Elektronenkonzentration zur Folge haben. Im Falle oxidierten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten steht diese Beobachtung jedoch im Widerspruch zu den aus elek-

trischen und optischen Untersuchungen gewonnen Resultaten (vgl. Abschnitt 7.2). Eine Diskussion dieser Diskrepanz erfolgt an späterer Stelle in Abschnitt 7.5.

Die Sb $3d_{5/2}$ Emission der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten überlappt nahezu perfekt mit der O $1s$ Emission, was die Interpretation dieser Spektren erschwert. Allerdings ist die $3d_{3/2}$ Emission des Antimons klar aufgelöst. Aufgrund der relativ geringen Konzentration von Antimon in den hergestellten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten, zeigt die Emission ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Die Sb $3d_{3/2}$ Emissionen weisen eine relativ große Linienbreite auf, was auf mehr als einen Beitrag zur gesamten Linienform schließen lässt. Entsprechend der Literatur kommen hier Sb^{5+} und Sb^{3+} als Komponenten in Frage [78–80, 184–187], mit einer chemischen Verschiebung von $\Delta E \approx 0,9 \text{ eV}$ [214, 215]. Dies deutet darauf hin, dass nicht das gesamte verfügbare Antimon als Donator im SnO_2 Wirtsgitter eingebaut ist. Diese Beobachtung ist konsistent mit den relativ geringen gemessenen Leitfähigkeiten der hergestellten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten (vgl. Abschnitt 7.2). Aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde jedoch auf eine Quantifizierung der Anteile von Sb^{5+} und Sb^{3+} verzichtet.

XP-Valenzbandspektren der unter reduzierenden Bedingungen hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten (s. Abbildung 7.8, rechts) zeigen zusätzliche Emissionen in der Bandlücke, beginnend im Bereich von etwa 2 eV Bindungsenergie. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Sputtergas verringert sich die Intensität dieser Emissionen. Gleichzeitig werden die Bindungsenergien der Valenzbandmaxima, die aus dem Schnittpunkt der Extrapolation der linearen Flanke auf den Untergrund ermittelt werden (s. Abbildung 7.8, unten rechts), zu niedrigeren Werten verschoben. Abgesehen von den zusätzlichen Emissionen in der Bandlücke des Materials wird die Linienform der XP-Valenzbandspektren durch eine Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas nicht beeinflusst, was durch Differenzspektren (nicht gezeigt) untermauert wird.

Die zusätzlichen Emissionen in der Bandlücke von SnO_2 wurden bereits durch verschiedene Autoren in der Literatur beschrieben [87–89, 91, 190, 193]. Modellexperimente an der SnO_2 (101) Oberfläche und Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen konnten zeigen, dass diese Bandlückenzustände auf Sn^{2+} an der Oberfläche zurückzuführen sind [33, 87]. Reduzierende Bedingungen führen zu einer Entfernung von Brücken-Sauerstoff (engl. *bridging oxygen*) und einen Teil des in der Ebene befindlichen Sauerstoffs (engl. *in-plane oxygen*), wodurch die effektive Oxidationsstufe der Zinn-Oberflächenatome reduziert wird. Oxidierende Bedingungen wiederum bewirken die Bildung stöchiometrischer Oberflächen mit Zinn in der Oxidationsstufe

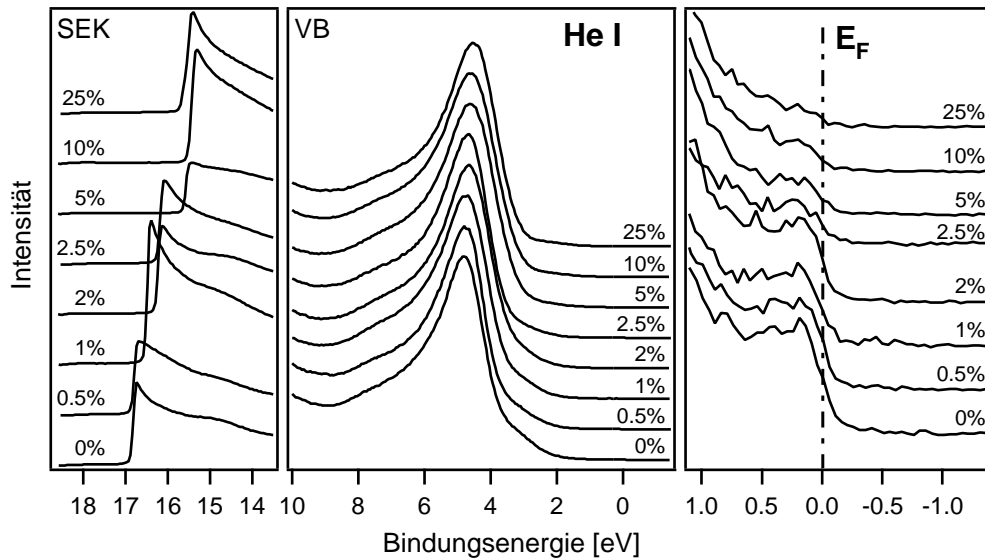


Abbildung 7.9.: UP-Spektren verschiedener $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten. Gezeigt sind die Sekundärelektronenkante (SEK), Valenzbandbereich (VB) und der Bereich der Fermienergie (E_F). Für jede Schicht ist der Sauerstoffanteil im Prozessgas während der Deposition angegeben.

+IV, entsprechend dem Volumen des Materials. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für die SnO_2 (110) Oberfläche berichtet [87, 90, 192]. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Sputtergas werden die Emissionen in der Bandlücke stark gedämpft. Die zunehmende Oxidation der Zinnoxid-Oberfläche mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas wird auch in der quantitativen Analyse der Zusammensetzung der hergestellten Proben deutlich (s. Abschnitt 7.4.4).

UP-Spektren, aufgenommen mit He-I-Strahlung, verschiedener $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas ist eine deutliche Verschiebung der Sekundärelektronenkante (SEK) zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten (s. Abbildung 7.9, links). Die Austrittsarbeit des Materials wird somit vergrößert. Die Hauptkomponente der Valenzbandemissionen (s. Abbildung 7.9, Mitte) ist auf O 2p abgeleitete Zustände zurückzuführen [61]. Mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas ist ebenfalls eine Verringerung der Bindungsenergie dieser Komponente und des Valenzbandmaximums zu erkennen. Wie auch bereits in den XP-Valenzbandspektren beobachtet, wird zur gleichen Zeit die Intensität der Emissionen innerhalb der Bandlücke des Materials verringert. Unter reduzierenden Bedingungen abgeschiedene Filme zeigen eine deutliche Fermikante in den UP-Spektren (s. Abbildung 7.9, rechts). Die Intensität der Emissionen im Bereich der Fermienergie nimmt mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas ab, ist jedoch selbst für 25 % O_2 noch nicht ganz verschwunden. Im Gegensatz hier-

zu sind beispielsweise für ITO unter diesen Bedingungen keine Emissionen mehr an der Fermikante zu beobachten [208, 218]. Diese Beobachtung spricht ebenso wie die Ergebnisse der XPS-Untersuchung für eine hohe Dotierung der reduzierten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten. Entsprechend weisen oxidierte $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Filme hier eine geringe freie Ladungsträgerkonzentration auf.

7.4.3. Zusätzliche Komponente in O 1s Emission

O 1s Differenzspektren zwischen reduzierten und oxidierten SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten sind in Abbildung 7.10 dargestellt. Anhand der Differenzspektren ist deutlich das Auftreten einer zusätzlichen Komponente auf der Seite höherer Bindungsenergien relativ zur Hauptkomponente unter oxidierenden Bedingungen zu beobachten. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Emissionslinien im Falle von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ neben dem O 1s Beitrag auch durch Emissionen des Sb $3d_{5/2}$ Niveaus konstituiert sind. Eine höhere Aussagekraft wird daher dem Differenzspektrum der undotierten Proben zugesprochen. Allerdings erscheinen die Differenzspektren des $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ aufgrund des praktisch perfekten Überlapps der O 1s und Sb $3d_{5/2}$ Komponenten vergleichbar mit denen des undotierten Materials. Das Auftreten einer zusätzlichen Komponente unter oxidierenden Bedingungen wird daher auch für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ auf das O 1s und nicht auf das Sb $3d_{5/2}$ Niveau zurückgeführt. Aufgrund des bereits für die Sn 3d Emission beschriebenen *screening effect* [88, 216] zeigt die O 1s Emission der reduzierten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schicht bereits eine größere Halbwertsbreite als die des undotierten Materials und eine asymmetrische Linienform. Trotzdem ist auch hier deutlich die Bildung einer höherenergetischen Komponente unter oxidierenden Bedingungen im Differenzspektrum erkennbar.

Mit Hilfe mathematischer Anpassungen der Emissionslinien wurde eine Quantifizierung des Verhältnisses der beiden O 1s Komponenten durchgeführt und deren chemische Verschiebung zueinander näher untersucht. Der durch Sekundärelektronen hervorgerufene Untergrund der Spektren wurde hierbei durch eine von Shirley et al. vorgeschlagene Funktion korrigiert [219]. Die Emissionslinien wurden mathematisch unter Verwendung verschiedener Voigt-Funktionen angepasst [220]. Hierbei wurden zunächst die chemische Verschiebung ΔE und Halbwertsbreiten FWHM der beiden Komponenten iterativ für verschiedene O 1s Spektren bestimmt. Anschließend wurden die mathematischen Anpassungen für alle Spektren mit konstanten Halbwertsbreiten und konstanter chemischer Verschiebung vorgenommen. Einen Überblick über die verwendeten Parameter gibt Tabelle 7.1.

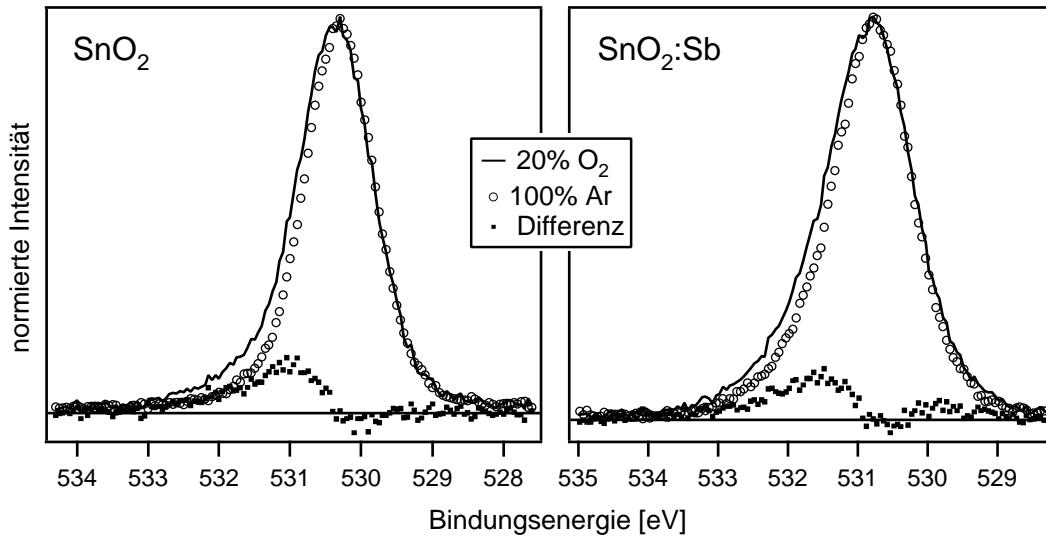


Abbildung 7.10.: O 1s Emissionen von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten, die unter stark reduzierenden (100 % Ar) bzw. oxidierenden Bedingungen (20 % O_2) abgeschieden wurden. Die Emissionslinien der reduzierten Schichten wurde zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, um eine Deckung mit der niederenergetischen Flanke der Emissionen der oxidierten Proben zu erreichen. Zur Verdeutlichung der Oberflächenkomponente ist jeweils die Differenz beider Emissionen dargestellt.

Tabelle 7.1.: Parameter für die mathematische Anpassung der O 1s Emissionen der hergestellten SnO_2 Schichten nach iterativer Bestimmung an verschiedenen Spektren.

Parameter	Wert	Beschränkung
ΔE [eV]	1,1	fest
FWHM 1 [eV]	1,0	fest
FWHM 2 [eV]	1,4	fest
Gauß/Lorentz 1	0,2	fest
Gauß/Lorentz 2	0,2	fest
Intensitätsverhältnis I1/I2	variiert	frei

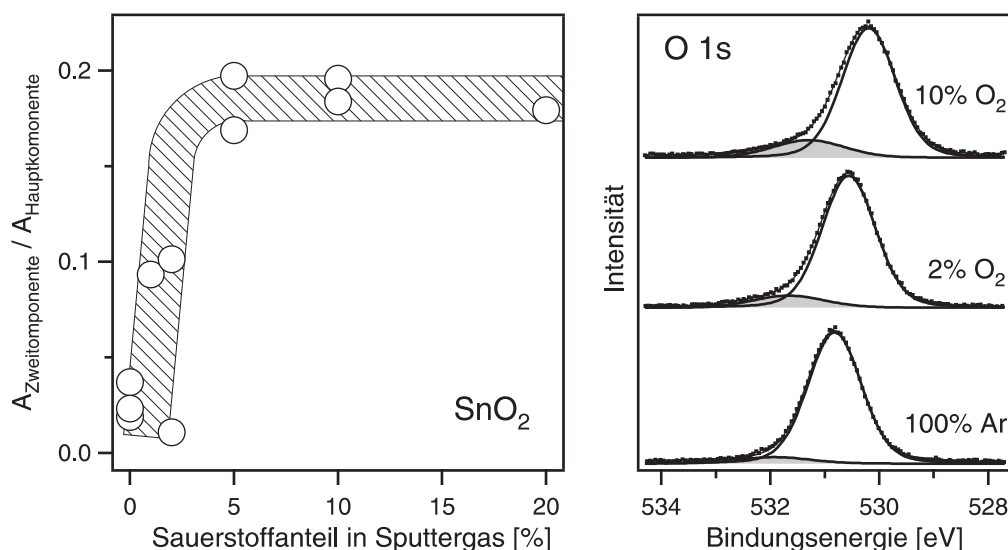


Abbildung 7.11.: Verhältnis der integralen Intensitäten von Zweit- und Hauptkomponente der O 1s Emissionen und undotierter SnO₂ Dünnschichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Sputtergas (links). Das schraffierte Band verdeutlicht den tendenziellen Verlauf. Im rechten Teil der Abbildung sind exemplarisch O 1s Emissionen inklusive rechnerischer Anpassung für mit verschiedenen Sauerstoffanteilen abgeschiedene SnO₂ Schichten gezeigt.

In Abbildung 7.11 ist das durch die mathematischen Anpassungen erhaltene integrale Intensitätsverhältnis von Zweit- und Hauptkomponente der O1s Emissionen verschiedener SnO₂ Dünnschichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Sputtergas dargestellt. Zusätzlich werden beispielhaft Spektren inklusive mathematischer Anpassungen von SnO₂ Dünnschichten gezeigt, die unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken hergestellt wurden. Mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas ist eine deutliche Zunahme des Anteils der Zweitkomponente erkennbar. Ab einem Sauerstoffanteil von $\sim 5\%$ ist kein weiterer Anstieg mehr zu beobachten. Die chemische Verschiebung der Zweit- zur Hauptkomponente beträgt ~ 1.1 eV.

Eine zusätzliche Komponente in der O 1s Emissionslinie auf der Seite höherer Bindungsenergien wurde bereits für eine Vielzahl von Oxidmaterialien, wie beispielsweise Zinkoxid, Magnesiumoxid, Indiumoxid und Zinnoxid, beobachtet [33, 218, 221]. Sie tritt sowohl bei Einkristallen als auch bei polykristallinen Materialien auf. Weiterhin konnte von Säuberlich und Klein mittels Anregungsenergie-abhängiger Photoelektronenspektroskopie gezeigt werden, dass die zusätzliche Komponente für ZnO auf eine an der Oberfläche des Materials vorliegende Verbindung zurückzuführen ist [11, 131]. Als Ursache für die Oberflächenkomponente werden in der Literatur verschiedene Spezies wie z.B. Hydroxide [222–232], Peroxide [131, 223, 224, 233, 234], sowie verschiedene Arten adsorbierten Sauerstoffs

[222, 234–237], aber auch Gitterdefekte wie O_i oder V_O [235, 236, 238], vorgeschlagen. Ein eindeutiges Bild zur Erklärung der Oberflächenkomponente existiert jedoch nicht, was eine definitive Identifizierung der neben SnO_2 vorliegenden chemischen Spezies an der Oberfläche der hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten als schwierig erscheinen lässt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten wurden im Ultra-Hochvakuum hergestellt und anschließend *in situ* mittels PES charakterisiert. Kontaminationen wie z.B. an der Oberfläche gebundene Kohlenwasserstoffe, die an *ex situ* präparierten Oberflächen praktisch immer vorhanden sind, wurden nicht beobachtet. Trotz des niedrigen Basisdrucks von $\sim 10^{-6}$ Pa ist ein gewisser Anteil von Wasser im Restgas der Depositionskammer zu erwarten. Es ist daher davon auszugehen, dass die zusätzliche chemische Spezies im Wesentlichen durch Zinn, Sauerstoff und gegebenenfalls Wasserstoff gebildet wird. Infrage kommen dementsprechend Hydroxid- und Peroxid-Verbindungen. Jedoch zeigt ein Vergleich der UP-Spektren, abgesehen von den zusätzlichen Emissionen in der Bandlücke, keine signifikanten Unterschiede zwischen reduzierten und oxidierten Schichten. Die Bildung von Hydroxid müsste zu einer erkennbaren Änderung der Struktur der UP-Spektren (s. Abbildung 7.9) im Bereich von $\sim 7\text{--}10$ eV Bindungsenergie führen [234, 239, 240].

Photoemissionsuntersuchungen von Lau und Wertheim [241] stellten keinen Unterschied der Linienform zwischen den O 1s Emissionen von SnO und SnO_2 fest. Darüber hinaus kann die Bildung von SnO anstelle von SnO_2 anhand der quantitativen Analyse der XP-Spektren (s. Abschnitt 7.4.4) und der Röntgendiffraktogramme (s. Abbildung 7.4) als Ursache für die zusätzliche Komponente in der O 1s Emission ausgeschlossen werden. Außerdem müsste diese unter reduzierenden Bedingungen stärker auftreten, da dann eher SnO gebildet würde. Das ist nicht der Fall.

Die elektronische und chemische Struktur reduzierter und oxidierter SnO_2 Einkristalloberflächen wurde in Arbeiten von Semancik et al. [89–91, 192, 193], sowie Batzill und Diebold [33, 87, 190] ausführlich beschrieben. Unter reduzierenden Bedingungen werden an der Oberfläche effektiv Sn^{2+} Zustände gebildet, die zu Emissionen innerhalb der Bandlücke von SnO_2 führen (vgl. Diskussion der Valenzbandspektren). Diese formell auch als Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche bezeichneten Defekte werden durch Oxidationsbehandlungen wieder eliminiert.

Auch die Terminierung der Oberflächen der hergestellten polykristallinen Schichten ist stark vom chemischen Potential des Sauerstoffs abhängig, dass über den Sauer-

stoffanteil im Prozessgas während der Herstellung variiert werden kann. Deutlich wird dies durch eine starke Änderung des Ionisationspotentials (s. Abbildung 7.13). Dabei ist auffällig, dass der Verlauf des Ionisationspotentials in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil im Prozessgas gut mit dem Verlauf des Verhältnisses von Zweit- zu Hauptkomponente in den O 1s Spektren (s. Abbildung 7.11) übereinstimmt. Wie in Abschnitt 4.1.3 exemplarisch am Beispiel der (110) Oberfläche gezeigt, liegt Sauerstoff an der SnO₂ Oberfläche in zwei verschiedenen Koordinationen vor. Brückensauerstoff wird dabei 2-fach von Zinn koordiniert (s. Abbildung 4.7). *In-plane* Sauerstoff besitzt die gleiche 3-fache Koordination wie Volumen-Sauerstoff in SnO₂. Aufgrund der verschiedenen Koordinationen sollten sich die Bindungsenergien der O 1s Emissionen von *in-plane* und Brückensauerstoff unterscheiden. Möglicherweise wird die zweite Komponente bei höherer Bindungsenergie im Vergleich zur Hauptemission daher durch Brückensauerstoff verursacht, dessen Konzentration mit steigendem Sauerstoffanteil im Prozessgas zunimmt.

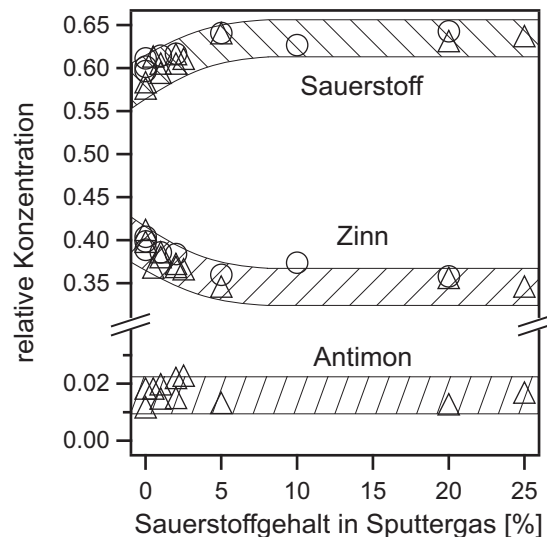
Eine weitere alternative Erklärung wäre die Bildung von Sauerstoff-Dimeren auf der SnO₂ Oberfläche.

7.4.4. Zusammensetzung der Schichten

Die Zusammensetzung der SnO₂ und SnO₂:Sb Schichten wurde durch die quantitative Auswertung der Rumpfniveaumissionen bestimmt. Aufgrund des Überlapps der O 1s mit der Sb 3d_{5/2} Emission der SnO₂:Sb Proben ist die quantitative Analyse der XP-Spektren hier erschwert. Außerdem liegen atomare Empfindlichkeitsfaktoren, die zur Berechnung der Antimon-Konzentration in den hergestellten Dünnschichten benötigt werden, für das verwendete Messsystem nur für die Sb 3d_{5/2} Emissionslinie vor. Die Intensität der 3d_{5/2} Emission wurde daher aus der gemessenen Intensität der 3d_{3/2} Linie durch Multiplikation mit 1,5, gemäß der Entartung der 3d Energieniveaus (vgl. Abschnitt 5.2.2), berechnet. Entsprechend wurde die Intensität der Sb 3d_{5/2} Emission zur Bestimmung der Intensität des O 1s Signals subtrahiert.

Aus der quantitativen Auswertung der Rumpfniveaumissionen ist sowohl für SnO₂ als auch für SnO₂:Sb ein leichter Anstieg der Sauerstoff-Konzentration, einhergehend mit einer leichten Verringerung der Zinn-Konzentration, mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas zu beobachten (s. Abbildung 7.12). Dieser Anstieg stimmt mit der in den XP-Valenzbandspektren beobachteten zunehmenden Dämpfung der Emissionen in der Bandlücke und der damit verbundenen Oxidation der

Abbildung 7.12: Oberflächenzusammensetzung von SnO_2 (Kreise) und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ (Dreiecke) Dünnschichten in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Sputtergas. Der tendenzielle Verlauf der relativen Konzentrationen wird durch die schraffierten Bänder verdeutlicht.



Zinnoxid-Oberfläche für unter oxidierenden Bedingungen hergestellte Proben überein. Die Daten in Abbildung 7.12 zeigen an, dass eine maximale Oxidation der Oberfläche ab einem Sauerstoffgehalt im Sputtergas von $\gtrsim 5\%$ auftritt. Dieser Wert entspricht ebenfalls dem Sauerstoffanteil ab dem kein weiterer Anstieg des Verhältnisses von Zweit- zu Hauptkomponente in den O 1s Spektren der verschiedenen SnO_2 Dünnschichten zu erkennen ist (vgl. Abbildung 7.11).

Im Falle der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten ist im Rahmen der experimentellen Genauigkeit der quantitativen XPS Analyse (5-15 % relativer Fehler) keine Variation des Antimon-Gehalts feststellbar. Die Antimon-Konzentration entspricht außerdem der ursprünglichen Zusammensetzung des verwendeten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Targets. Eine Anreicherung von Antimon an der Oberfläche der SnO_2 Filme wird demnach im Gegensatz zu Arbeiten in der Literatur [78–80, 184–187] nicht beobachtet. Aufgrund der ungenügenden lateralen Auflösung des verwendeten XPS Systems ($\sim 400\ \mu\text{m}$) kann jedoch eine Segregation an Korngrenzen nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ wurde für ITO eine durch das chemische Potential des Sauerstoffs getriebene Anreicherung von Sn-Dotanden an der Oberfläche beobachtet [218].

Alle SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten zeigen selbst bei hohen Sauerstoffanteilen im Sputtergas einen leichten Sauerstoffunterschuss. Jedoch tritt die Bildung von SnO anstelle von SnO_2 , die thermodynamisch unter stark reduzierenden Bedingungen grundsätzlich möglich wäre, nicht auf. Eine Abweichung der beobachteten Stöchiometrie von dem erwarteten 2:1-Verhältnis könnte auch auf ungenaue Empfindlichkeitsfaktoren zurückzuführen sein.

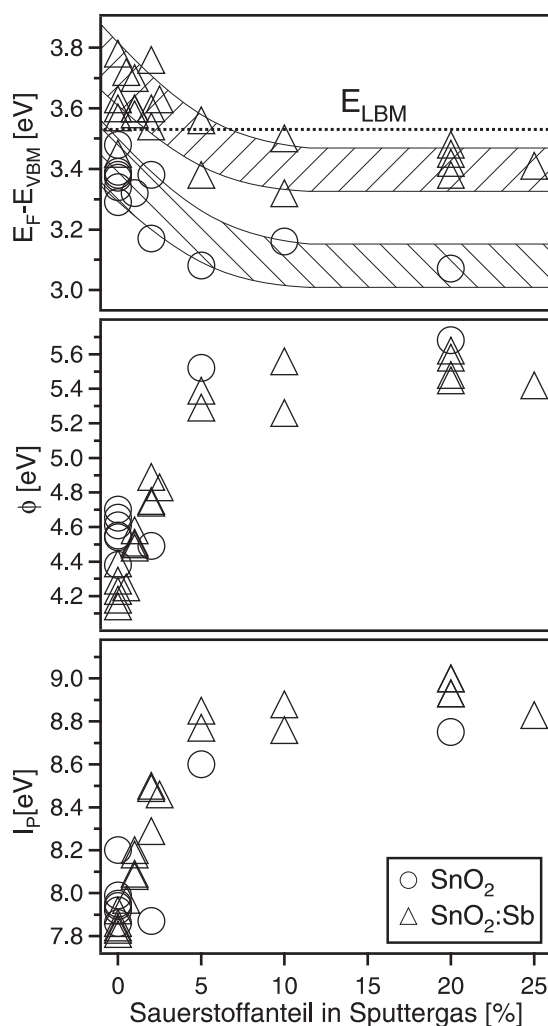


Abbildung 7.13: Fermienergie-Position relativ zum Valenzbandmaximum $E_F - E_{VBM}$, Austrittsarbeit ϕ und Ionisationspotential I_P gegen Sauerstoffanteil im Sputtergas für SnO_2 (Kreise) und $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (Dreiecke) Dünnschichten. Für die Fermienergie-Position sind die tendenziellen Verläufe für beide Materialien durch die schraffierten Bänder verdeutlicht.

7.4.5. Oberflächenpotentiale

Abbildung 7.13 gibt einen Überblick über die Veränderung der an den SnO_2 und $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Dünnschichten gemessenen Oberflächenpotentiale in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas während der Abscheidung. Die Bindungsenergieverschiebungen in den Photoelektronenspektren erfolgt für Rumpf- und Valenzbandspektren parallel, wie bereits in Abschnitt 7.4.2 angesprochen. Die beobachteten Bindungsenergieverschiebungen sind daher als eine Verschiebung der Fermienergie relativ zu den Bandkanten und Rumpfniveaus des SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ zu verstehen. Die Verschiebung der Fermienergie bezogen auf das Valenzbandmaximum¹ beträgt sowohl für undotiertes SnO_2 als auch $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ maximal $\sim 0,4$ eV. Allerdings liegt das Fermienergie für $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Filme aufgrund ihrer Dotierung deutlich höher als für undotiertes SnO_2 . Unter Berücksichtigung einer fundamentalen Bandlücke von

¹Analog zu dem Ausdruck „Fermienergie bezogen auf das Valenzbandmaximum“ wird im Folgenden auch die Bezeichnung „Fermienergie-Position“ bzw. „-Lage“ verwendet. Dies entspricht gleichzeitig der Bindungsenergie des Valenzbandmaximum in Photoelektronenspektren.

SnO_2 von $E_g=3,54\text{ eV}$ [202] zeigen reduzierte $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten Entartung, d.h. die Fermienergie liegt oberhalb des Leitungsbandminimums. Mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas wird das Fermi-niveau zu niedrigeren Energien verschoben. Oxidierte $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Filme ($x\text{O}_2 \gtrsim 5\%$) weisen eine Fermi-niveau-Position innerhalb der Bandlücke auf, zeigen also entsprechend der PES-Untersuchung keine Entartung mehr. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen bezüglich der Fermikante in den UP-Spektren (s. Abbildung 7.9) und der Änderung der Linienform der Rumpfniveaumissionen von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ überein. Im Falle von undotiertem SnO_2 liegt das Fermi-niveau auch für reduzierte Filme innerhalb der Bandlücke.

Ein starker Effekt, hervorgerufen durch die Änderung des Sauerstoffanteils im Sputtergas, wird für die Austrittsarbeit ϕ und das Ionisationspotential I_P der SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten beobachtet. Die Austrittsarbeit steigt bei einer Erhöhung des Sauerstoffanteils von 0 auf 25 % um $\sim 1,4\text{ eV}$ an. Zur gleichen Zeit vergrößert sich das Ionisationspotential um $\sim 1\text{ eV}$. Die Veränderungen treten überwiegend für einen Sauerstoffanteil zwischen 0 und 5 % auf. Die gleiche Reaktion wird für die Fermi-niveau-Position beobachtet, obwohl die absoluten Änderungen mit $\sim 0,4\text{ eV}$ wesentlich niedriger ausfallen. In diesem Verhalten unterscheidet sich SnO_2 deutlich von anderen Oxidmaterialien wie z.B. In_2O_3 und ITO, für das sich Austrittsarbeit und Fermi-niveau in gleichem Maße verschieben und keine Änderung des Ionisationspotentials durch Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas auftritt [206, 208, 217].

Die Austrittsarbeit eines Materials kann sowohl durch eine Variation der Fermi-niveau-Position als auch durch eine Änderung des Oberflächendipols beeinflusst werden, wohingegen Änderungen des Ionisationspotentials ausschließlich durch eine Modifikation des Oberflächendipols verursacht werden [206]. Ein Beitrag zur Erhöhung der Austrittsarbeit ist die Erniedrigung der Fermienergie relativ zum Valenzbandmaximum, die anhand der Bindungsenergieverschiebungen der Photoelektronenspektren deutlich wird. Der zweite Beitrag lässt sich auf die Oxidation der SnO_2 Oberfläche mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas zurückführen, wodurch der Oberflächendipol und somit die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential vergrößert werden. Eine Verschiebung des Fermi-niveaus alleine hätte keinen Einfluss auf das Ionisationspotential.

Insgesamt lässt sich also feststellen, dass SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten, die unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken präpariert wurden, reduzierte Oberflächen mit effektiven Sn^{2+} Oxidationszuständen zeigen, welche zu Photoemissionen innerhalb der Bandlücke führen. Aufgrund der geringen chemischen Verschiebung

zwischen Sn^{2+} und Sn^{4+} und der zu geringen Oberflächenempfindlichkeit der XPS können die beiden Oxidationsstufen in den Sn Rumpfniveauemissionen nicht direkt aufgelöst werden [241, 242]. Einen Hinweis auf die Oxidation bzw. Reduktion der Oberflächen von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ liefert jedoch die Veränderung der Zusammensetzung in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Sputtergas (s. Abbildung 7.12). Diese ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von PES und extrem oberflächenempfindlichen niederenergetischen Ionen-Streu-Spektroskopie-Untersuchungen (*low energy ion scattering spectroscopy*, LEISS) sowie DFT Rechnungen an SnO_2 Einkristall-Oberflächen mit klar definierten Oberflächenterminierungen [33, 87, 89, 90, 193]. Unter oxidierenden Bedingungen hergestellte Filme zeigen keine Emissionen in der Bandlücke. Praktisch alle Zinn-Oberflächenatome sind vollständig zu Sn^{4+} oxidiert, was zu einer Vergrößerung der Austrittsarbeit und des Ionisationspotentials um $\sim 1,4$ bzw. ~ 1 eV führt. Ein vergleichbarer Effekt, allerdings mit geringerem Einfluss von oxidierten und reduzierten Oberflächenterminierungen auf die Oberflächenpotentiale, also die Modifikation des Oberflächendipols, wurde auch für kathodenzerstäubte, polykristalline In_2O_3 und ITO Oberflächen berichtet [206, 221]. In diesem Fall konnten die Modifikation des Oberflächendipols jedoch nicht durch eine Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas erzielt werden, sondern nur durch Nachbehandlung unter stark oxidierenden Bedingungen, wie z.B. Ozonisieren oder Tempern an Luft.

Je nach Depositionsbedingungen zeigen die hergestellten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten (101) oder (110) Textur (s. Abbildung 7.4). Für die oxidierte und reduzierte Terminierung der SnO_2 (101) Oberfläche sind absolute Werte für die Austrittsarbeit von jeweils $\sim 5,7$ eV bzw. $\sim 4,7$ eV aus der Literatur verfügbar [33, 87]. Im Gegensatz hierzu sind für die (110) Oberfläche lediglich relative Änderungen der Austrittsarbeit zwischen oxidiertem und reduziertem Terminierung berichtet, die zwischen 0,5 eV [194], 0,6-1,2 eV [195] und 0,7-1,2 eV [89] variieren. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den hier für die polykristallinen Dünnschichten beobachteten Variationen.

Ein weiterer Punkt, der sich auf die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential auswirken kann, ist die Änderung des Oberflächendipols in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche. Für Materialien wie ZnO [131, 206, 243, 244], GaAs [245] und CdS und CdTe [15] ist dieser Effekt gut bekannt. So zeigen die Diffraktogramme der hergestellten Dünnschichten (s. Abbildung 7.4) einen Übergang der Vorzugsorientierung von (101) unter reduzierenden Bedingungen zu (110) unter oxidierenden Bedingungen. Der Wechsel erfolgt

bei einem Sauerstoffanteil im Sputtergas zwischen 1 und 5 %, was dem Bereich entspricht, in dem die größten Änderungen in den Oberflächenpotentialen (s. Abbildung 7.13) auftreten. Jedoch ist aus der Literatur keine Abhängigkeit des Oberflächendipols von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche für Materialien mit Inversionssymmetrie wie SnO_2 bekannt. Aus dem Verlauf der Oberflächenenergien von SnO_2 in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs (s. Abbildung 7.25) wird weiterhin deutlich, dass mit dem Wechsel der Textur von (101) unter reduzierenden Bedingungen nach (110) unter oxidierenden Bedingungen aufgrund der günstigeren Oberflächenenergie ein Wechsel der Terminierung einher geht. Bei einem niedrigen chemischen Potential des Sauerstoffs besitzt die reduziert terminierte (101) Oberfläche die geringste Oberflächenenergie, während die oxidierte Terminierung der (110) Oberfläche bei einem hohen chemischen Potential des Sauerstoffs am stabilsten ist. Es ist somit davon auszugehen, dass der wesentliche Beitrag zur Änderung des Oberflächendipols durch den Wechsel des Oxidationszustandes der SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Oberflächen (Terminierung) verursacht wird. Die Änderung der Textur spielt hier wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle. Abschließende Aussagen wären z.B. durch die Untersuchung epitaktischer Schichten möglich.

In den O 1s Emissionen der oxidierten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ wird neben der Hauptkomponente ein zusätzlicher Beitrag beobachtet (s. Abbildung 7.10). Wie bereits diskutiert, wird hierfür die Bildung einer Oberflächenspezies wie z.B. eine Zinnperoxid- bzw. -hydroxidverbindung unter oxidierenden Bedingungen verantwortlich gemacht (vgl. Abschnitt 7.4.3). Auch diese Oberflächenspezies kann zu einer Änderung des Oberflächendipols und somit der Austrittsarbeit und des Ionisationspotentials beitragen.

7.4.6. Hochdruck Photoelektronenspektroskopie

Der Einfluss der Temperatur und verschiedener oxidierender bzw. reduzierender Atmosphären auf eine kathodenzerstäubte SnO_2 Dünnschicht wurde mittels Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie (Hochdruck-PES) in Zusammenarbeit mit dem Fritz-Haber-Institut am U49/2-PGM2 Strahlrohr des Elektronenspeicherrings BESSY II in Berlin untersucht (nähere Informationen zur verwendeten Messapparatur s. Abschnitt 6.3). Alle gezeigten Spektren wurden mit 600 eV Anregungsenergie aufgenommen. Die Darstellung der Spektren erfolgt direkt in der gemessenen kinetischen Energie-Skala. Verschiebungen in der kinetischen Energie-Skala ent-

sprechen äquivalenten Verschiebungen in der Bindungsenergie-Skala, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen.

Reinigung der Probenoberflächen

Zwischen Herstellung und Untersuchung war die Probe Umgebungsluft ausgesetzt, was unweigerlich zu einer Kontamination der Oberfläche mit Kohlenwasserstoffen führte. Um eine Vergleichbarkeit der Hochdruck-PES mit den *in situ* PES Untersuchungen kontaminationsfreier Oberflächen zu gewährleisten, wurde die Probe zunächst einer Reinigungsprozedur unterzogen. Hierzu wurde die Probe im Basisdruck der Messzelle von $\sim 10^{-5}$ Pa auf 400°C aufgeheizt (s. Abbildung 7.14b). Anschließend wurde ein Sauerstoffdruck von 0,05 Pa eingestellt und die Temperatur nach einiger Zeit auf 450°C erhöht. Der Fortschritt der Oberflächenreinigung wurde durch Messung der C 1s Emission verfolgt (s. Abbildung 7.14a).

Heizen im Vakuum führt zunächst, wie auch bei ITO [218], zu einer Erhöhung der C 1s Intensität (s. Abbildung 7.14b). Eine entsprechende Erhöhung konnte reproduzierbar auch an anderen Proben und Materialien festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine zunächst inselförmige Bedeckung der Probenoberfläche mit Kohlenstoffverbindungen sein, die sich mit Erhöhung der Temperatur flächig ausbreiten und dann einen größeren Teil der Probenoberfläche bedecken [218]. Für Temperaturen oberhalb $\sim 200^\circ\text{C}$ sinkt die Intensität der C 1s Emission wieder. Die Verwendung von Sauerstoff und die Erhöhung der Temperatur auf 450°C beschleunigen die Reduktion der C 1s Intensität. Am Ende der Reinigungsprozedur nach zwei Stunden ist kein Kohlenstoff-Signal mehr zu erkennen. Auch werden keine weiteren Kontaminationen auf der SnO₂ Oberfläche beobachtet. Im weiteren Verlauf der Untersuchung tritt die C 1s Emission nicht erneut auf. Alle hier vorgestellten Experimente wurden somit an einer kontaminationsfreien SnO₂ Oberfläche durchgeführt.

Reduktion und Oxidation der SnO₂ Dünnschicht

Nach Ende der Reinigungsprozedur wurde die Probertemperatur auf 400°C erniedrigt und der Sauerstoffdruck auf 1 Pa erhöht. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden diese Bedingungen für etwa eine Stunde konstant gehalten. Anschließend wurde die Gasversorgung abgestellt und die Messzelle auf den Basisdruck von $\sim 10^{-5}$ Pa abgepumpt. Eine weitere Reduktion erfolgte in 10^{-2} Pa Wasserstoffatmosphäre. Der

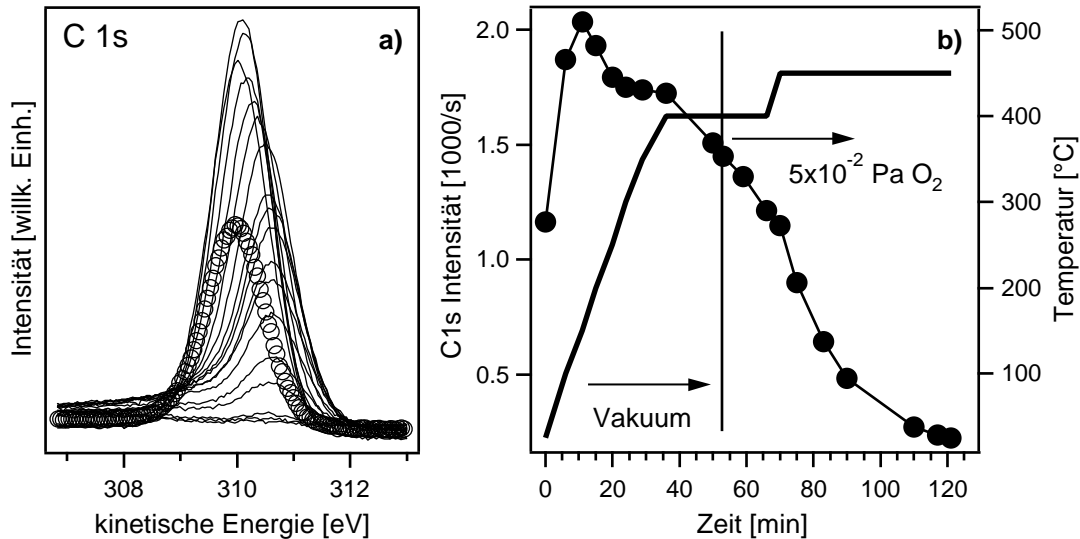


Abbildung 7.14.: C 1s Emissionen im Verlauf des Heizens einer SnO_2 Dünnschicht im Vakuum und in Sauerstoffatmosphäre. Die C 1s Emission zu Beginn des Experiments ist mit offenen Kreisen dargestellt (a). Verlauf der integralen Intensität der C 1s Emission (verbundene, gefüllte Kreise) und Temperatur (fette Linie) gegen Versuchsdauer (b).

letzte Reduktionsschritt wurde unter 1 Pa Wasserstoff durchgeführt. Zwischen jedem Reduktionsschritt wurden die Bedingungen bis zur Gleichgewichtseinstellung konstant gehalten. Alle Reaktionen fanden bei 400 °C Probertemperatur statt.

Die Reduktion der SnO_2 Oberfläche wird anhand der Verschiebung der kinetischen Energie der Sn 4d Emission unter verschiedenen Atmosphären ersichtlich (s. Abbildung 7.15). Zu Beginn des Reduktionsexperiments in 1 Pa Sauerstoff ist die kinetische Energie der Sn 4d Emission konstant, was auf Gleichgewichtsbedingungen hinweist. Nach Abstellen der Gasversorgung und Abpumpen der Messzelle verschiebt die kinetische Energie des Sn 4d Signals zu niedrigeren Werten. Eine entsprechende Verschiebung wird für das Valenzbandmaximum (nicht dargestellt) beobachtet. Die Erniedrigung der kinetischen Energie ist somit gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Fermienergie zu höheren Werten. Der transiente Verlauf der kinetischen Energie resultiert aus einer Überlagerung der zeitlichen Änderung des Drucks in der Messzelle während des Abpumpens auf die Restgasatmosphäre und der Kinetik der Reduktionsreaktion. Der Basisdruck der Messzelle wird hierbei nach ~ 10 min erreicht. Nach ~ 40 min bleibt die kinetische Energie der Sn 4d Emission konstant. Die Änderung der kinetischen Energie zwischen 1 Pa Sauerstoffatmosphäre und Vakuum (10^{-5} Pa) beträgt $\sim 0,25$ eV. Die Einstellung eines Wasserstoffdrucks von 10^{-2} Pa bewirkt eine weitere Erniedrigung der kinetischen Energie des Sn 4d Niveaus. Die Änderung erfolgt deutlich schneller im Vergleich

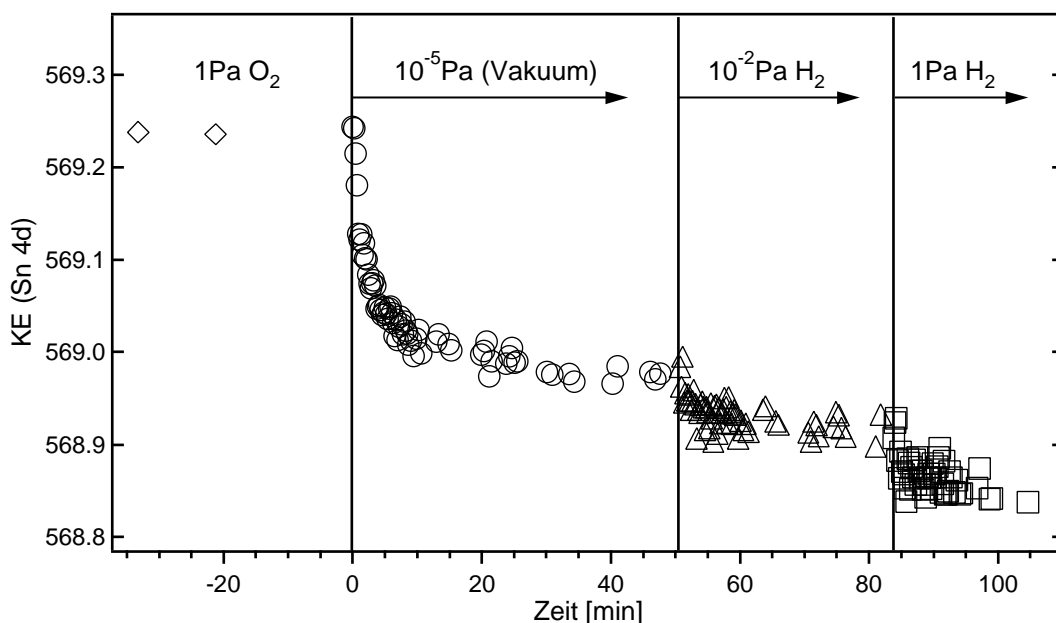


Abbildung 7.15.: Kinetische Energie KE der Sn 4d Emission im Verlauf der Reduktion einer SnO_2 Schicht bei 400°C in verschiedenen Atmosphären. Zu Beginn des Reduktionsexperiments ($t=0$ min) wurde die Sauerstoffzufuhr abgestellt und von 1 Pa O_2 auf den Basisdruck der Messzelle abgepumpt. Die senkrechten Linien zeigen die Zeitpunkte an, zu denen die Atmosphäre in der Messzelle jeweils geändert wurde.

zum ersten Reduktionsschritt. Eine Sättigung der Verschiebung der kinetischen Energie ist nach ~ 20 min zu beobachten. Die Verschiebung der kinetischen Energie zwischen erstem und zweitem Reduktionsschritt beträgt weniger als $0,1\text{ eV}$. Nach Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 1 Pa ist eine weitere, sprunghafte Erniedrigung der kinetischen Energie zu erkennen mit einer Sättigung nach ~ 15 min. Die Änderung der kinetischen Energie beträgt gegenüber dem zweiten Reduktionsschritt $\sim 0,1\text{ eV}$. Insgesamt wird somit eine Erniedrigung der kinetischen Energie während der Reduktion, ausgehend von oxidierenden Bedingungen in 1 Pa O_2 zu reduzierenden Bedingungen in 1 Pa H_2 , von $\sim 0,4\text{ eV}$ festgestellt.

Abbildung 7.16 zeigt den zeitlichen Verlauf der kinetischen Energie des Sn 4d Niveaus während der Oxidation von SnO_2 bei 400°C in verschiedenen Gasatmosphären. Die Startbedingungen des Oxidationsexperiments entsprechen mit 1 Pa Wasserstoffatmosphäre den Endbedingungen der zuvor beschriebenen Reduktion (vgl. Abbildung 7.15). Nach Abstellen der Wasserstoff-Versorgung sinkt der Druck in der Messzelle, was bereits zu einer Erhöhung der kinetischen Energie der Sn 4d Emission (Erniedrigung der Fermienergie) führt. Ein Sauerstoffdruck von 10^{-2} Pa führt zu einer weiteren Verschiebung der kinetischen Energie zu größeren Werten.

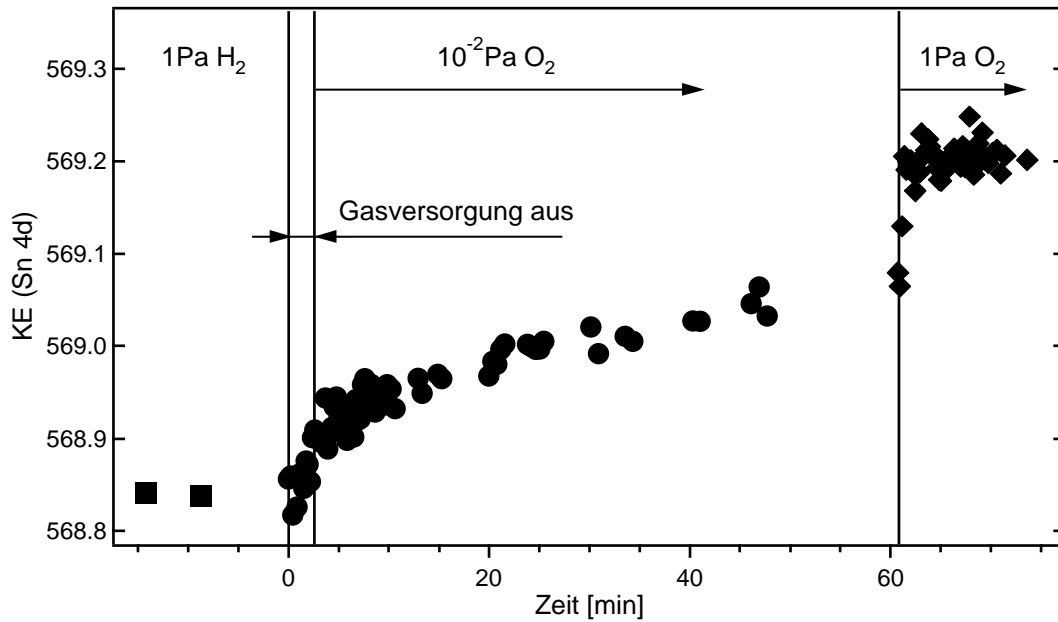


Abbildung 7.16.: Kinetische Energie KE der Sn 4d Emission im Verlauf der Oxidation einer reduzierten SnO_2 Dünnschicht bei 400°C in verschiedenen Atmosphären. Zum Zeitpunkt $t=0$ min wurde die Wasserstoffzufuhr abgestellt und nach kurzem Abpumpen ein Sauerstoffdruck von 10^{-2} Pa eingestellt. Die senkrechten Linien zeigen die Zeitpunkte an, zu denen die Atmosphäre in der Messzelle jeweils geändert wurde.

Die Oxidation erfolgt hierbei stetig und relativ langsam. Selbst nach etwa einer Stunde ist keine Sättigung der Energieverschiebung zu erkennen. Eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks auf 1 Pa führt dann jedoch zu einem sprunghaften Anstieg der kinetischen Energie der Sn 4d Emission. Bereits nach wenigen Minuten ist ein Plateau im zeitlichen Verlauf der kinetischen Energie zu beobachten. Die Erhöhung der kinetischen Energie beträgt, ausgehend von reduzierenden Bedingungen von 1 Pa H_2 zu oxidierenden Bedingungen unter 1 Pa O_2 , analog zum Reduktionsexperiment $\sim 0,4$ eV. Die Oxidation und Reduktion der SnO_2 Dünnschicht erfolgt also reversibel.

Abbildung 7.17 gibt einen Überblick über die kinetischen Energien des Sn 4d Niveaus einer SnO_2 Dünnschicht im Gleichgewicht bei 400°C für verschiedene Gasatmosphären. Als zusätzliche reduzierende Bedingungen wurden verschiedene Kohlenmonoxid-Drücke verwendet. Die höchste kinetische Energie wird unter den am stärksten oxidierenden Bedingungen mit 100 Pa Sauerstoff gemessen. Die kinetische Energie verschiebt mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck zu niedrigeren Werten. Unter den am stärksten reduzierenden Bedingung mit 1 Pa Wasserstoff liegt sie $\sim 0,45$ eV niedriger als in 100 Pa Sauerstoffatmosphäre. Die größte Änderung

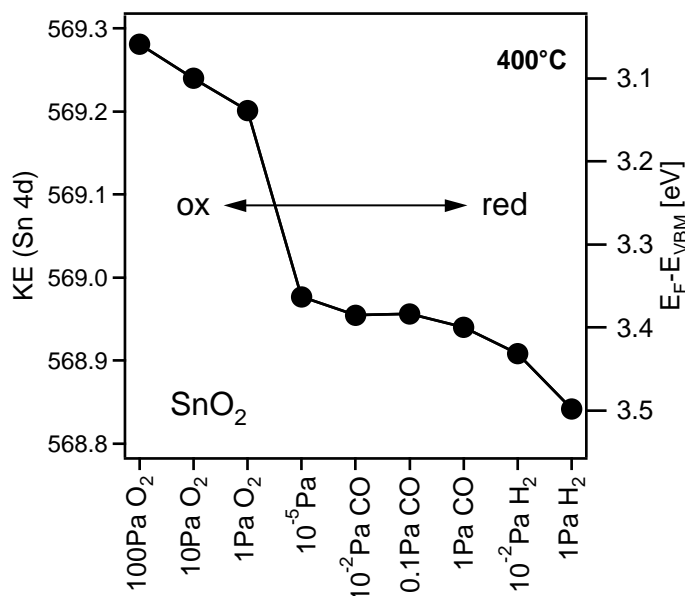


Abbildung 7.17: Kinetische Energie der Sn 4d Emission und Fermi-niveau-Position bezogen auf das Valenzbandmaximum $E_F - E_{VBM}$ von SnO₂ nach Gleichgewichtseinstellung in verschiedenen Gasatmosphären bei einer Temperatur von 400 °C.

der kinetischen Energie wird beim Wechsel zwischen 1 Pa Sauerstoff und Vakuum (10⁻⁵ Pa) beobachtet. Vakuum wirkt also bereits stark reduzierend, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den typischerweise hohen Wasserstoffanteil im Restgas der Messzelle zurückzuführen ist.

Vergleichbare Energieverschiebungen werden auch für die SnO₂-Sensor-Schicht während des Heizens bei 300 °C in verschiedenen Gasatmosphären festgestellt. In Abbildung 7.18 ist dies in leicht geänderter Form gegenüber der kathodenzerstäubten SnO₂ Schicht präsentiert. Dargestellt sind hierbei die Bindungsenergien der Sn 3d_{5/2} Emissionen und die zugehörigen Gasdrücke gegen die Dauer des Experiments. Zur Variation des chemischen Potentials des Sauerstoffs wurden ebenfalls verschiedene Sauerstoff-Atmosphären, Vakuum und Wasserstoff-Atmosphären verwendet.

Die absoluten Verschiebungen der kinetischen Energien (SnO₂ Schicht) bzw. Bindungsenergien (SnO₂-Sensor-Schicht), die gleichbedeutend mit der Verschiebung des Fermi-niveaus sind, stimmen mit den im Rahmen der *in situ* PES Untersuchungen beobachteten maximalen Variationen von ~0,4 eV gut überein (vgl. Abbildung 7.13). Im Gegensatz zu den *in situ* Untersuchungen wird hier jedoch die Position des Fermi-niveaus nicht durch eine Änderung des Sauerstoffanteils im Sputtergas während der Herstellung sondern durch Tempern unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken beeinflusst. Die zentrale Frage ist nun, ob sich im vorliegenden Fall, analog zu den *in situ* Untersuchungen, das Defektgleichgewicht der Proben abhängig vom chemischen Potential des Sauerstoffs verändert (s. auch Dis-

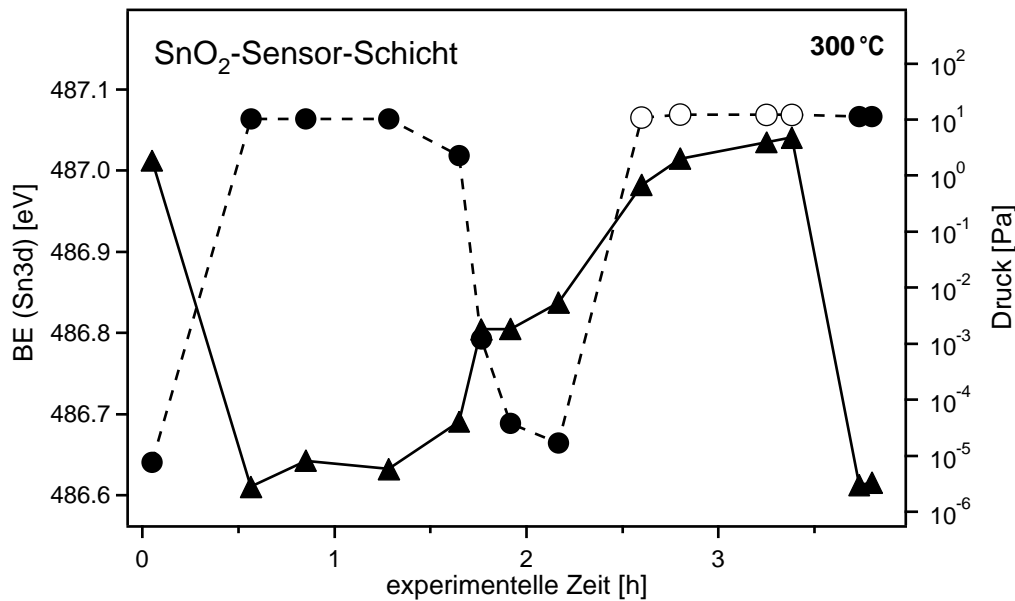


Abbildung 7.18.: Bindungsenergie der Sn $3d_{5/2}$ Emissionen (Dreiecke mit durchgezogener Linie) der SnO_2 -Sensor-Schicht in verschiedenen Gasatmosphären bei 300°C gegen experimentelle Zeit. Ebenfalls ist der zugehörige Gasdruck dargestellt (Kreise mit gestrichelter Linie). Hierbei entsprechen gefüllte Kreise dem Druck von Sauerstoff-Atmosphäre, leere dem von Wasserstoff-Atmosphäre.

kussion der elektrischen Eigenschaften auf S. 95). Die Schlussfolgerung wäre nur im Flachbandfall zutreffend, da dann die Fermi-niveau-Position im Volumen mit der an der Oberfläche übereinstimmt. In diesem Bild liegen unter reduzierenden Bedingungen eine hohe Anzahl von intrinsischen Donatoren wie V_O vor, was zu einer hohen Fermi-niveau-Position (niedrige kinetische Energie) führt. Mit steigendem chemischen Potential des Sauerstoffs werden intrinsische Donatoren eliminiert, das Fermi-niveau wird zu niedrigeren Energien verschoben (höhere kinetische Energien). Eine alternative Erklärung für die mit Hochdruck-PES beobachteten Fermienergie-Verschiebungen würde die Änderung einer Bandverbiegung an der Oberfläche mit Variation des Sauerstoffdrucks liefern. Dieses Bild entspricht der klassischen Deutung des Sensor-Effekts für SnO_2 [6, 39]. Eine Diskussion dieser Fragestellung erfolgt gesondert zusammen mit den Ergebnissen der elektrischen Volumen-Relaxationsmessungen aus Kapitel 8 in Kapitel 9.

Abbildung 7.19 zeigt Valenzbandspektren der kathodenzerstäubten SnO_2 Schicht bei 400°C in verschiedenen oxidierenden und reduzierenden Atmosphären. Die Spektren wurden in der Darstellung durch Verschiebung der kinetischen Energie zur Deckung gebracht. Ohne diese Verschiebung zeigen die kinetischen Energien der Valenzbandemissionen die gleiche Sauerstoffpartialdruck-Abhängigkeiten wie

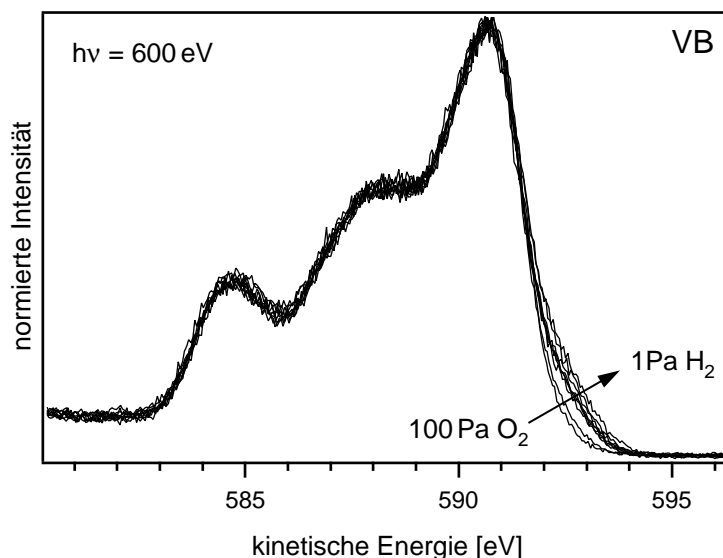
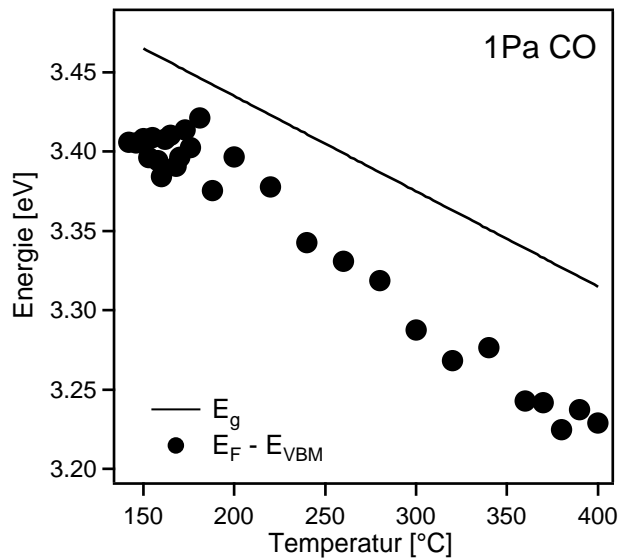


Abbildung 7.19.: Valenzbandemissionen von SnO_2 in verschiedenen Atmosphären bei 400°C nach Gleichgewichtseinstellung. Durch den schrittweisen Übergang von oxidierenden nach reduzierenden Bedingungen, dargestellt durch den Pfeil, bilden sich Emissionen in der Bandlücke des SnO_2 . Alle Spektren wurden normiert und durch Bindungsenergieverschiebung zur Deckung gebracht.

die Sn 4d Rumpfniveaus. Aufgrund der niedrigeren Anregungsenergie von 600 eV und den damit verbundenen verschiedenen Photoionisationswirkungsquerschnitten der beteiligten Niveaus im Vergleich zu der für die *in situ* Untersuchungen verwendeten monochromatisierten Al- $K\alpha$ Strahlung (1486 eV Anregungsenergie) zeigen die Valenzbandspektren eine etwas geänderte Form (vgl. Abbildung 7.8). Jedoch sind auch hier unter reduzierenden Bedingungen zusätzliche Emissionen innerhalb der Bandlücke aufgrund von Sn^{2+} Zuständen an der Oberfläche erkennbar. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck werden diese Emissionen unterdrückt. Der entsprechende Mechanismus zur Oxidation und Reduktion der Oberfläche wurde bereits im Rahmen der *in situ* PES Untersuchungen auf S. 105 diskutiert. Jedoch verschwinden die Emissionen in der Bandlücke bei den *in situ* PES Untersuchungen für hohe Sauerstoffanteile im Sputtergas ($>5\%$) praktisch vollständig. Im Gegensatz hierzu sind selbst bei 100 Pa Sauerstoffdruck in den Valenzbandspektren der Hochdruck-PES noch schwach Emissionen in der Bandlücke zu erkennen. Offensichtlich sind die effektiven Sauerstoffdrücke während der Herstellung der Schichten durch Kathodenzerstäubung nicht direkt mit denen des Temperns während der Hochdruck-PES Untersuchungen vergleichbar.

Abbildung 7.20: Gemessene Fermi-niveau-Position relativ zum Valenzbandmaximum $E_F - E_{\text{VBM}}$ von SnO_2 gegen Temperatur während des Abkühlens in 1 Pa Kohlenmonoxid. Die Gerade repräsentiert die Temperaturabhängigkeit der fundamentalen Bandlücke von SnO_2 nach Kohnke [62].



Temperaturabhängigkeit

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Fermi-niveau-Position wurde die SnO_2 Dünnschicht in konstanter Kohlenmonoxid-Atmosphäre von 1 Pa langsam von 400 auf 140 °C abgekühlt. Die Position des Fermi-niveaus relativ zum Valenzbandmaximum der SnO_2 Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 7.20 gezeigt. Mit sinkender Temperatur wird eine Erhöhung der Fermi-niveau-Position relativ zum Valenzbandmaximum beobachtet. Die SnO_2 Probe sollte daher bei erhöhten Temperaturen entsprechend Gleichung 2.5 eine niedrigere freie Elektronenkonzentration aufweisen. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die Energien der Valenz- und Leitungsbandkanten unabhängig von der Temperatur sind. Zusätzlich zu den gemessenen Fermi-niveau-Positionen ist in Abbildung 7.20 die Temperaturabhängigkeit der fundamentalen Bandlücke von SnO_2 nach Kohnke [62] mit einem Temperaturkoeffizienten von $6 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ dargestellt. Diese weist einen parallelen Verlauf zur gemessenen Fermi-niveau-Position auf, d.h. die Bandlücke E_g schrumpft praktisch in gleichem Maße mit steigender Temperatur wie die Fermienergie bezogen auf das Valenzbandmaximum zu niedrigeren Werten verschoben wird. Die Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandminimum, und somit die freie Elektronenkonzentration, zeigen daher keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit.

Eine Temperaturerhöhung im untersuchten Bereich von 140 bis 400 °C bewirkt also keine Aktivierung zusätzlicher Ladungsträger, da dies eine Erhöhung der Fermi-niveau-Position zur Folge hätte. Diese Beobachtung stimmt gut mit den von Samson und Fonstad [74] bestimmten niedrigen Aktivierungsenergien von 30 meV und

150 meV für die zweifach ionisierbare Sauerstoff-Leerstelle in SnO_2 überein. Bereits bei Raumtemperatur ist ein Großteil der verfügbaren intrinsischen Donatoren ionisiert. Bei 140 °C befindet sich die untersuchte Probe bereits im Bereich der Störstellenerschöpfung.

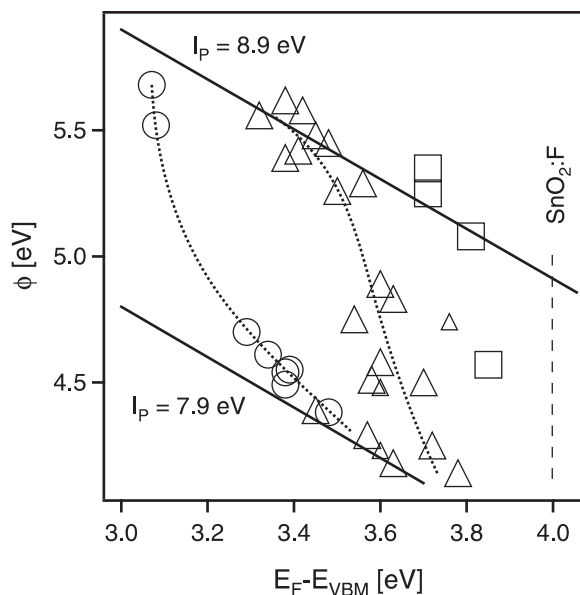
Trotz eines konstanten Kohlenmonoxid-Drucks von 1 Pa ändert sich das chemische Potential des Sauerstoffs mit steigender Temperatur (s. Gleichung 2.7). Dies könnte eine Änderung der Konzentration von intrinsischen Donatoren in SnO_2 bewirken. Voraussetzung ist allerdings, dass die Defektkonzentration dabei im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen ($T < 300^\circ\text{C}$) ist dies innerhalb der Messzeit nicht zu erwarten, da sowohl der Sauerstoffaustausch als auch die Diffusion nicht ausreichend thermisch aktiviert sind.

7.5. Zusammenfassung und Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel wurden die chemischen und elektronischen Eigenschaften kathodenzerstäubter dotierter und undotierter SnO_2 Dünnschichten untersucht. Von besonderem Interesse war hierbei der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Eigenschaften des SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der verschiedenen verwendeten Methoden kurz rekapituliert und im Zusammenhang diskutiert werden.

Für die Oberflächenpotentiale von polykristallinen SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten wird eine systematische Variation in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils im Prozessgas während der Deposition festgestellt. Eine Modifikation des Oberflächendipols der hergestellten Schichten bewirkt eine deutliche Veränderung des Ionisationspotentials und der Austrittsarbeit. Die beobachteten Änderungen sind vergleichbar mit Modelluntersuchungen an einkristallinen SnO_2 Proben verschiedener kristallographischer Orientierungen. Als Ursache für die Modifikation des Oberflächendipols wird die Veränderung des effektiven Oxidationszustandes der SnO_2 Oberflächen in Abhängigkeit vom chemischen Potential des Sauerstoffs während der Abscheidung ausgemacht. So liegt unter reduzierenden Bedingungen Sn^{2+} an der Oberfläche von SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ vor, das unter oxidierenden Bedingungen zu Sn^{4+} aufoxydiert wird. Diese Schlussfolgerung ist konsistent mit dem Auftreten von Bandlückenzuständen in den Valenzbandspektren von unter reduzierenden Bedingungen hergestellten Proben und der Veränderung der Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit der Prozessbedingungen, sowie den Temperexperimenten unter Verwendung von Hochdruck-PES. Zur Erhöhung der Austrittsarbeit

Abbildung 7.21: Mit PES bestimmte Austrittsarbeit gegen Fermi-niveau-Position für verschieden hergestellte SnO_2 (Kreise) und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ (Dreiecke) Dünnschichten und keramische $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Volumenproben (Rechtecke). Die beiden Geraden zeigen den Verlauf mit konstantem Ionisationspotential I_p für die oxidierte ($I_p=8,9\text{ eV}$) und die reduzierte ($I_p=7,9\text{ eV}$) Oberfläche an. Zum Vergleich ist die Fermi-niveau-Position von hochdotiertem $\text{SnO}_2\text{:F}$ gezeigt.



tragen neben der Modifikation des Oberflächendipols auch eine Verschiebung der Fermi-niveau-Position zu niedrigeren Werten mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck bei.

Der mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmte „Spielraum“ der Oberflächenpotentiale von SnO_2 ist in Abbildung 7.21 dargestellt. Zum Vergleich ist hier die gemessene Fermi-niveau-Position einer hochdotierten kommerziellen CVD $\text{SnO}_2\text{:F}$ Schicht eingetragen. Aufgrund von Oberflächenkontaminationen der *ex situ* hergestellten Schicht war eine Bestimmung der Austrittsarbeit nicht möglich. Jedoch beschränken das maximale und minimale Ionisationspotential von SnO_2 , die durch die beiden Geraden für reduzierte und oxidierte Oberflächen repräsentiert werden, die zu erwartende Austrittsarbeit. Die $\text{SnO}_2\text{:F}$ Probe sollte daher bei oxidierte Oberfläche eine maximale Austrittsarbeit von $\phi \lesssim 4,9\text{ eV}$ aufweisen. Weiterhin wird aus der Abbildung deutlich, dass der Übergang vom niedrigen zum hohen Ionisationspotential relativ „steil“ erfolgt, d.h. das Ionisationspotential, und damit auch die Austrittsarbeit, des SnO_2 kann um $\sim 1\text{ eV}$ erhöht werden, ohne dass eine dramatische Verminderung der Fermi-niveau-Position und somit der elektrischen Leitfähigkeit die Folge ist. Im Gegensatz hierzu ist in anderen weit verbreiteten Oxidmaterialien wie ZnO:Al oder ITO die Erhöhung der Austrittsarbeit gewöhnlich mit einer äquivalenten Verringerung der Fermi-niveau-Position verbunden [206].

Durch geschickte Wahl der Depositionsparameter ist demnach eine gezielte Beeinflussung der Austrittsarbeit von SnO_2 möglich. Eine Anwendung hierfür wäre beispielsweise das „Maßschneidern“ von Barrierenhöhen zu organischen Halbleitern für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen. In diesem Falle könnte SnO_2

als Lochemitter (Anode) eingesetzt werden. Hierfür sind möglichst hohe Austrittsarbeiten zur Minimierung der Barrierenhöhe zur Lochinjektion in den organischen Halbleiter wünschenswert [99, 181, 182].

Anhand der röntgenographischen Untersuchung wird eine Texturänderung von (101) für unter reduzierenden nach (110) für unter oxidierenden Bedingungen hergestellte Schichten beobachtet. Grund hierfür ist die ausgeprägte Abhängigkeit der Oberflächenenergien von SnO_2 vom chemischen Potential des Sauerstoffs, das über die Prozessgaszusammensetzung während der Abscheidung kontrolliert werden kann. Neben der Änderung der Textur tritt auch eine Änderung der Terminierung der SnO_2 Oberflächen auf. So zeigen unter reduzierenden Bedingungen hergestellte SnO_2 Dünnschichten mit (101) Textur eine reduzierte Terminierung, während unter oxidierenden Bedingungen deponierte Schichten eine (110) Textur mit oxidierter Terminierung aufweisen. Wie bereits erwähnt, wurde für einige Materialien wie z.B. ZnO [131, 206, 243, 244], GaAs [245], sowie CdS und CdTe [15] eine Änderung des Oberflächendipols in Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung der Oberflächen gefunden. Für Materialien mit Inversionssymmetrie, wie im vorliegenden Fall, wurde dieser Effekt bisher jedoch nicht beschrieben. Es ist daher wahrscheinlich, dass die beobachteten Variationen des Ionisationspotentials auf die Änderung des Oxidationszustandes an der Oberfläche (Terminierung) der SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten zurückgehen. Die Unterschiede in der präferenziellen Orientierung und Terminierung der unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen hergestellten SnO_2 Oberflächen sind schematisch in Abbildung 7.22 gezeigt. Durch die Kontrolle des chemischen Potentials des Sauerstoffs über die Zusammensetzung des verwendeten Prozessgases während der Deposition kann ein gezieltes gerichtetes Aufwachsen von SnO_2 Dünnschichten bewirkt werden. Dieser Effekt ist beispielsweise für die Anwendung von SnO_2 als Frontkontaktmaterial in CdTe Dünnschichtsolarzellen von Interesse. Hierbei wird eine CdS/CdTe Schichtabfolge auf das polykristalline, leitfähige Oxid aufgebracht. Abhängig von der Vorzugsorientierung des verwendeten Substrats wird ein unterschiedliches Aufwachsen der CdS Pufferschicht und des CdTe Absorbers beobachtet [246–248]. Durch geeignete Wahl der Textur des verwendeten SnO_2 Dünnschicht-Substrats könnte hier eventuell die Dichte von kleinen Löchern (engl. *pinholes*) in der CdS/CdTe Schicht-Sequenz, welche zu Kurzschlüssen zwischen Front- und Rückkontakt führen, deutlich reduziert und die Effizienz der Solarzellen gesteigert werden. Das Konzept der Kontrolle der Textur von Dünnschichten über die Abhängigkeit der Oberflächenenergien vom chemischen Potential der Prozessatmosphäre sollte außerdem nicht auf SnO_2 als Material und Magnetron-Kathodenzerstäubung als Methode

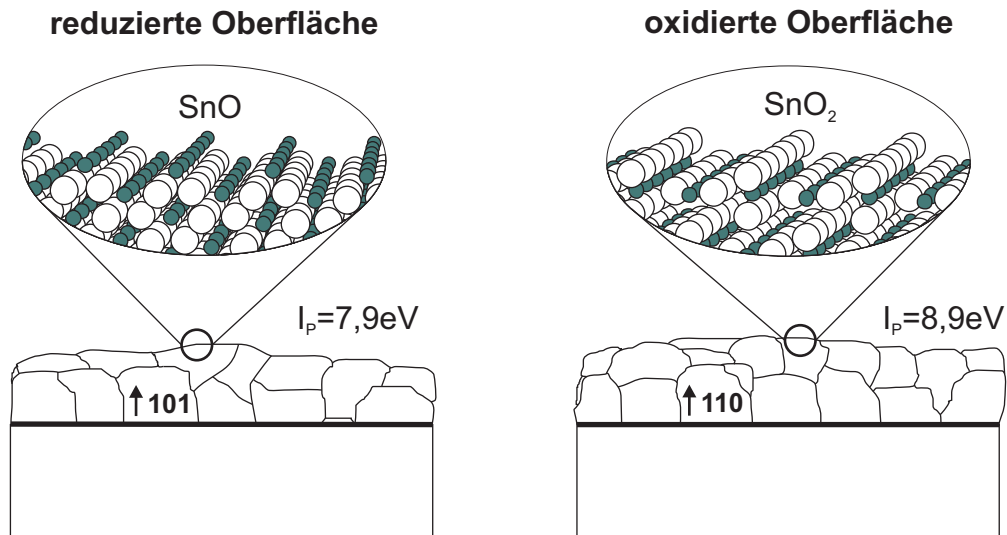


Abbildung 7.22.: Schematische Darstellung der verschiedenen Vorzugsorientierungen und Terminierungen reduzierter (links) und oxidiert (rechts) SnO_2 Oberflächen. Die Vergrößerungen zeigen die reduzierte Terminierung der (101) bzw. die oxidierte Terminierung der (110) Oberfläche. Im Falle der reduzierten Terminierung wird die Oberfläche formell durch SnO gebildet, während die oxidierte Oberfläche stöchiometrisch gemäß SnO_2 vorliegt. Sauerstoff wird in der Darstellung durch die größeren Kugeln, Zinn durch die kleineren symbolisiert. Die Ionisationspotentiale I_p der verschiedenen Oberflächen sind ebenfalls angegeben.

beschränkt sein.

Durch Dotierung von SnO_2 mittels Sb wird eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um vier Größenordnungen erzielt. Gleichzeitig tritt ein deutlicher Burstein-Moss-Shift der optischen Bandlücke auf. Jedoch liegen die mit $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ erreichten Leitfähigkeiten etwa eine Größenordnung unter der von kommerziellen Fluor-dotierten SnO_2 Dünnschichten. Für die meisten Anwendungen als Elektrodenmaterial ist dies nicht ausreichend. Auch sind die gemessenen Leitfähigkeiten eine Größenordnung kleiner als der entsprechend der Sb-Konzentration der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten zu erwartende Wert. Hierfür wird neben der Bildung von Sb^{5+} das Auftreten von Sb^{3+} verantwortlich gemacht, das tiefe Akzeptor-Störstellen in SnO_2 ausbildet und somit die Leitfähigkeit drastisch reduziert. Eine Anreicherung von Antimon an der Oberfläche der SnO_2 Filme wird im Gegensatz zu einigen Arbeiten in der Literatur [78–80, 184–187] nicht beobachtet. Allerdings kann eine Segregation an Korngrenzen anhand der vorliegenden Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden.

Die technologische Umsetzung zur Verwendung alternativer Dotanden wie Wasserstoff oder Fluor in der Magnetron-Kathodenzerstäubung erweist sich als äußerst

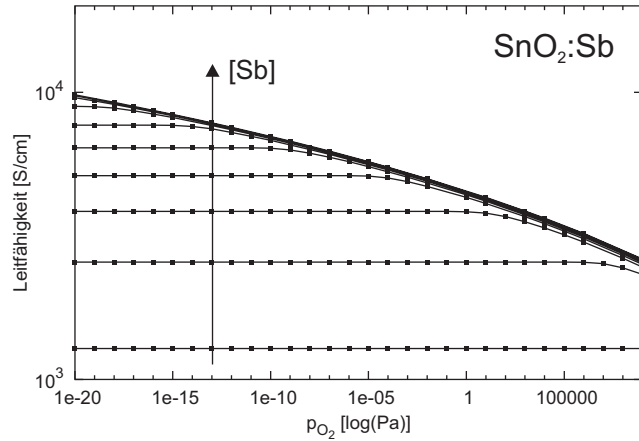
schwierig. So scheidet beispielsweise HF, das als Flour-Quelle erfolgreich in CVD Prozessen eingesetzt wird, aufgrund seines aggressiven chemischen Verhaltens für die Anwendung unter UHV-Bedingungen aus. In Vorversuchen mit alternativen Fluor-Quellen wie SF₆ oder CH₂F₂ konnten in dieser Arbeit kathodenzerstäubte Filme mit Leitfähigkeiten im Bereich der SnO₂:Sb Dünnschichten und glatten Oberflächen (mittlere quadratische Rauigkeit ~ 1 nm) hergestellt werden. Hier ist eine intensivere systematische Optimierung des Prozesses und eine Untersuchung des Dotiermechanismus vonnöten.

Mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeitsmessungen, optischer Spektroskopie und PES wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks während der Abscheidung auf die freie Ladungsträgerkonzentration, respektive Fermi-niveau-Position, der SnO₂ bzw. SnO₂:Sb Dünnschichten untersucht. Für undotiertes SnO₂ wird hierbei eine drastische Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas beobachtet. Im Gegensatz hierzu und zu ZnO:Al bzw. ITO zeigt SnO₂:Sb praktisch keine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit. Das unterschiedliche Verhalten wird auf die unterschiedliche Defektchemie beider Materialien zurückgeführt.

In undotiertem SnO₂ wird die elektrische Leitfähigkeit durch intrinsische Donatoren aufgrund von Sauerstoffunterschuss hervorgerufen. In der Literatur etabliert ist hier die ionisierte Sauerstoffleerstelle ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) als Donator in SnO₂ [27, 28, 73–77]. Mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas wird die Bildung von Sauerstoffleerstellen zunehmend unterdrückt, was zur Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit und der Fermi-niveau-Position führt.

In SnO₂:Sb hingegen ist der Beitrag intrinsischer Donatoren vernachlässigbar. Die freie Elektronenkonzentration wird maßgeblich durch die Anzahl von Sb-Donatoren vorgegeben. Selbst unter stark oxidierenden Bedingungen scheint die Bildung von kompensierenden Defekten energetisch ungünstig, so dass auch oxidierte SnO₂:Sb Filme eine unverändert hohe elektrische Leitfähigkeit und optische Bandlücke, d.h. eine hohe Dotierung, aufweisen. Berechnungen der Sauerstoffdruck-abhängigen Ladungsträgerdichte in dotiertem SnO₂ mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) unterstützen dieses Bild [84]. In Abbildung 7.23 sind die mit DFT bestimmten elektrischen Leitfähigkeiten von SnO₂:Sb für verschiedene Sb-Konzentrationen gegen den Sauerstoffdruck aufgetragen. Für die Berechnung der Leitfähigkeiten aus den Ladungsträgerdichten wurde eine konstante Elektronenbeweglichkeit von $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1] benutzt. Als intrinsische kompensierende Defekte wurden O_i und V_{Sn} berücksichtigt. Entsprechend der DFT Ergebnisse ist eine Kompensation durch intrinsi-

Abbildung 7.23: Mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnete Leitfähigkeiten von dotiertem SnO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} für verschiedene extrinsische Defektkonzentrationen zwischen 10^{20} und 10^{21} cm^{-3} [84]. Die Leitfähigkeit wurde aus den mit DFT gewonnen Ladungsträgerdichten unter Berücksichtigung einer konstanten Elektronenbeweglichkeit von $\mu_e = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1] berechnet.



sche „Killer-Defekte“ in SnO_2 (sinkende Leitfähigkeit mit steigendem p_{O_2}) erst für sehr hohe Leitfähigkeiten zu erwarten. Für elektrische Leitfähigkeiten im Bereich von $\sim 10^3 \text{ S/cm}$ sollte gar keine Kompensation auftreten. Die in dieser Arbeit hergestellten dotierten SnO_2 Schichten zeigen eine maximale elektrische Leitfähigkeit von $\sim 300 \text{ S/cm}$. Die experimentellen Ergebnisse der elektrischen und optischen Untersuchungen der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten zeigen demnach eine gute Übereinstimmung mit den DFT-Ergebnissen.

Die Photoelektronenspektroskopie-Untersuchungen zeigen diesbezüglich ein abweichendes Bild auf. Dort wird sowohl für undotiertes SnO_2 als auch $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ eine deutliche Verschiebung des Fermi-niveaus zu niedrigeren Energien mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas festgestellt. Ebenso sprechen weitere Beobachtungen, wie das Verschwinden der Emissionen an der Fermikante in den UP-Spektren und die Änderung der Linienform der Rumpfniveau-Emissionen mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas, für eine deutliche Erniedrigung der Dotierung der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten. Diese Diskrepanz ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die verschiedenen Oberflächenempfindlichkeiten der elektrischen und optischen Methoden einerseits und der PES andererseits zurückzuführen und soll im Folgenden näher diskutiert werden.

Die Korrelation zwischen volumenempfindlichen Leitfähigkeitsmessungen und oberflächenempfindlicher Photoelektronenspektroskopie ist in Abbildung 7.24 verdeutlicht. Dort sind die gemessenen Leitfähigkeiten verschiedener SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten gegen die mittels PES bestimmten Fermi-niveau-Positionen aufgetragen. Zusätzlich ist der theoretische Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Fermi-niveau-Position dargestellt. Die Ladungsträgerkonzentrationen wurden hierbei numerisch nach Gleichung 2.3 berechnet. Weiterhin wurden ein streng parabolischer Bandverlauf (Freie-Elektronen-Näherung), eine effektive

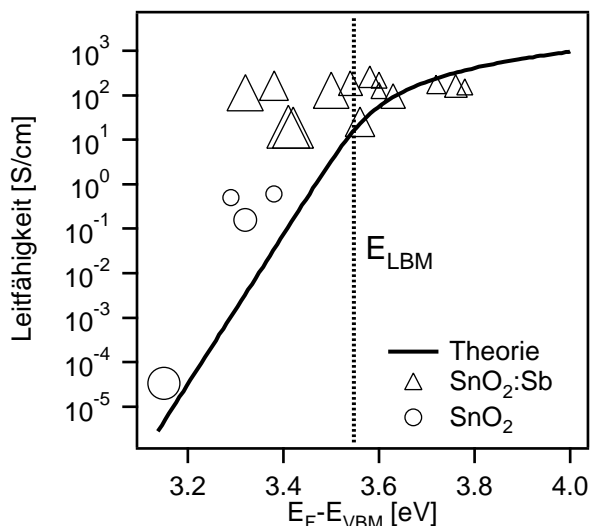


Abbildung 7.24: Gemessene Leitfähigkeit von undotierten und Sb-dotierten SnO_2 Schichten in Abhängigkeit der mittels PES bestimmten Position des Fermi-niveaus (an der Oberfläche). Die Größe der Messpunkte korreliert mit dem Sauerstoffanteil im Sputtergas (0-2 % für SnO_2 , 0-25 % für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$). Zum Vergleich ist der theoretische Verlauf der Leitfähigkeit gegenüber der Fermi-niveau-Position (im Volumen) angegeben (Erklärung s. Text).

Elektronenmasse von $0,3 m_e$ [202], eine fundamentale Bandlücke von $3,54 \text{ eV}$ [202] und eine konstante Elektronenbeweglichkeit von $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1] für SnO_2 angenommen.

Im Falle von undotiertem SnO_2 korreliert die Verschiebung des an der Oberfläche gemessenen Fermi-niveaus gut mit der Änderung der Volumenleitfähigkeit. Das Gleiche gilt für reduzierte $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten. Ein völlig anderes Verhalten zeigen die unter oxidierenden Bedingungen hergestellten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Filme. Entsprechend der an der Oberfläche gemessenen Fermi-niveau-Positionen sollten die Proben deutlich niedrigere Leitfähigkeiten aufweisen, was nicht der Fall ist. Eine Erklärung für dieses Ergebnis wäre eine Bandverbiegung an der Oberfläche von oxidiertem $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, d.h. die Fermi-niveau-Position relativ zu den Bandkanten an der Oberfläche weicht von der im Volumen ab. Die Situation an der Oberfläche und im Volumen für die verschiedenen SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten ist in Abbildung 7.25 illustriert.

Als Ursache für das Auftreten der Bandverbiegung kann die Bildung von Akzeptorzuständen in der Nähe des Leitungsbandminimums für oxidierte Dünnschichten infrage kommen. Aufgrund der robusten Defektstruktur (Fehlen von kompensierenden Defekten) des $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ liegt das Fermi-niveau auch für oxidierte Proben oberhalb des Leitungsbandminimum (entartete Dotierung). In dieser Situation können die Akzeptorzustände mit Elektronen besetzt werden und sind somit negativ geladen. Der Ladungsausgleich erfolgt durch eine Bandverbiegung des $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ an der Oberfläche (positive Ladungen in der Verarmungsrandschicht). An der Oberfläche von oxidiertem, undotiertem SnO_2 sind ebenfalls Akzeptorzustände vorhanden. Allerdings wird das Fermi-niveau des Materials durch Erhöhung des Sauerstoffpar-

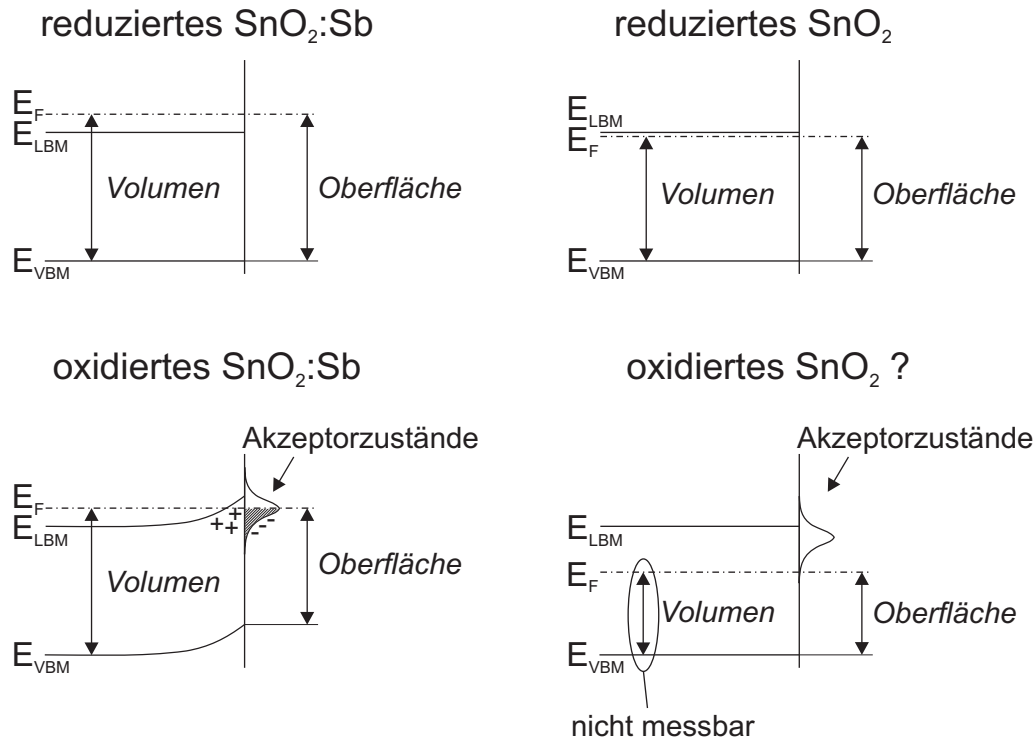


Abbildung 7.25.: Schematische Energiediagramme von Volumen und Oberfläche kathodenzerstäubter SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten. Für beide Materialien ist jeweils die oxidierte und reduzierte Situation skizziert. Zur besseren Verdeutlichung der auftretenden Effekte sind die Energieverschiebungen nicht maßstabsgetreu wiedergegeben.

tialdrucks zu niedrigeren Energien verschoben, was möglicherweise eine Besetzung der Akzeptorzustände verhindert. Für reduzierte Oberflächen liegen sowohl für SnO_2 als auch $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ keine Akzeptorzustände vor, so dass auch hier trotz hoher Fermi-niveau-Positionen Flachbandfall herrscht.

Ein Modell für die Bandverbiegung an SnO_2 (110) Oberflächen unter Verwendung von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen und UPS wurde bereits von Cavicchi et al. vorgeschlagen [89]. Hier wird der Abstand zwischen Fermi-niveau und Valenzbandmaximum im Volumen aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet. Weiterhin wird angenommen, dass für eine perfekt oxidierte, stöchiometrische Oberfläche Flachbandfall herrscht. Aus Verschiebungen der Bindungsenergien und Änderungen der Austrittsarbeit durch Ionenbeschuss und anschließendem Tempern (Reduktion der Oberfläche) wird eine Anreicherungsrandschicht, hervorgerufen durch Zinn-Donatorzustände, vorgeschlagen. Die Ausbildung einer Verarmungsrandschicht für stark oxidierte Oberflächen, hergestellt durch eine O_2 -Plasma-Behandlung bzw. durch Tempern bei $\sim 450^\circ\text{C}$ in O_2 -Atmosphäre, wird auf die Adsorption von zusätzlichem Sauerstoff an der Oberfläche zurückgeführt, ohne

dass dessen Art näher spezifiziert wird. Allerdings werden mögliche Fermi-niveau-Verschiebungen im Volumen des SnO_2 während der Reduktions- bzw. Oxidationsbehandlungen nicht berücksichtigt. Ebenso fehlen absolute Werte für die Austrittsarbeiten und Fermi-niveau-Positionen relativ zum Valenzbandmaximum ($E_F - E_{\text{VBM}}$) der verschiedenen Oberflächenterminierungen. Änderungen des Oberflächendipols, die mit Hilfe der PES-Untersuchungen zweifelsfrei anhand der Änderung des Ionisationspotentials festgestellt werden (s. Abbildung 7.13), sind ebenfalls nicht berücksichtigt.

In einigen Punkten weichen die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen von dem Modell von Cavicchi et al. ab. So wird aus dem Vergleich von Volumen- und Oberflächen-Fermi-niveau-Positionen (s. Abbildung 7.21) für reduzierte SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten keine Bandverbiegung festgestellt. Die optische Bandlücke der reduzierten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten korreliert ebenfalls gut mit der durch PES bestimmten Fermi-niveau-Position. Ebenso entsprechen die gemessenen Leitfähigkeiten gut der theoretischen Vorhersage. Im Falle von oxidiertem $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ sind die Ergebnisse mit dem Modell von Cavicchi et al. konsistent. Anhand der verfügbaren Daten lässt sich keine Verarmungsrandschicht für oxidierte SnO_2 Dünnschichten feststellen. Allerdings kann für undotierte SnO_2 Proben, die mit mehr als 2 % Sauerstoff im Sputtergas deponiert werden, keine Leitfähigkeit mehr gemessen werden, so dass eine Bestimmung der weiteren Änderung der Fermi-niveau-Position im Volumen nicht möglich ist.

Ein Anhaltspunkt für die Bildung von Akzeptorzuständen an der Oberfläche könnte das Auftreten der zusätzlichen Komponente in den Emissionen des O 1s Rumpfniveaus von Proben, die mit Sauerstoff im Prozessgas hergestellt wurden, sein (s. Abbildung 7.10). In dem hier vorgeschlagenen Modell (Abbildung 7.25) würde aufgrund der energetischen Lage der Akzeptorzustände relativ zum Fermi-niveau für oxidiertes undotiertes SnO_2 keine Besetzung, und somit auch keine Bandverbiegung, erwartet werden.

In diesem Verhalten unterscheidet sich $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ deutlich von anderen dotierten transparenten leitfähigen Oxidmaterialien wie z.B. ITO [207] oder ZnO:Al [131]. Bei diesen Materialien wird davon ausgegangen, dass die Verschiebungen der Fermienergie an der Oberfläche der im Volumen entsprechen, so dass für diese Materialien die Dotierung, d.h. die Fermi-niveau-Position, direkt mittels PES gemessen werden kann. Für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ hingegen ist eine Kombination verschiedener Methoden mit unterschiedlichen Tiefeninformationen sinnvoll, um eine umfassende elektronische Charakterisierung der Dünnschichten zu realisieren (vgl. Tabelle 7.2). So

Tabelle 7.2.: Mittels verschiedener Methoden bestimmte Fermi-niveau-Verschiebungen ΔE_F für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ und SnO_2 Schichten.

	$\text{SnO}_2\text{:Sb}$	SnO_2	Sensitivität
$\Delta E_F(\text{in situ PES})$ [eV]	0,4	0,4	Oberfläche
$\Delta E_F(\text{Hochdruck-PES})$ [eV]	–	0,45	Oberfläche
$\Delta E_F(\text{optisch})$ [eV]	$<0,1$	–	Volumen
$\Delta E_F(\text{elektrisch})$ [eV]	$<0,1$	$\gtrsim 0,2$	Volumen

wird z.B. für die Bestimmung der Bandanpassung zu Oxidmaterialien in der Regel Flachbandfall als Ausgangssituation angenommen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch, dass dies a priori nicht der Fall sein muss.

Die wesentlichen Schlussfolgerungen aus den durchgeführten Messungen sollen an dieser Stelle noch einmal abschließend genannt werden:

- Für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ werden keine kompensierenden intrinsischen Defekte („Killer-Defekte“) festgestellt.
- Sb^{5+} Donatoren werden in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ wahrscheinlich durch Sb^{3+} Akzeptoren kompensiert.
- Der effektive Oxidationszustand (Terminierung) der Oberflächen hat einen starken Einfluss auf das Ionisationspotential. Gleichzeitig wird eine Änderung der Textur beobachtet.
- Volumen- und Oberflächen-sensitive Methoden liefern zum Teil unterschiedliche Fermi-niveau-Verschiebungen (s. Tabelle 7.2)

Der Effekt der Veränderung der elektronischen Struktur im Volumen gegenüber der an der Oberfläche wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Kapitel 8 in Kapitel 9 diskutiert.

8. Elektrische Relaxation von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten

8.1. Ausgangssituation

Nicht zuletzt wegen seines exzellenten Sensor-Verhaltens werden die elektrischen Eigenschaften von SnO_2 schon seit Jahren intensiv untersucht. Hierbei wurden die meisten grundlegenden Messungen an einkristallinen Proben durchgeführt. Samson und Fonstad [74] konnten durch sauerstoffdruckabhängige elektrische Leitfähigkeitsmessungen bei Temperaturen von mehr als 700°C die Sauerstoffleerstelle als dominierenden intrinsischen Donator-Defekt in SnO_2 identifizieren. Weiterhin konnten sie durch Hall-Messungen bei niedrigen Temperaturen zwei Defektniveaus bei 30 und 150 meV unterhalb des Leitungsbandminimum von SnO_2 bestimmen, die der zweifach ionisierbaren Sauerstoffleerstelle zugeschrieben wurden. Theoretische Arbeiten von Robertson [77] stützen diese Erkenntnisse.

Wie bereits eingangs von Kapitel 7 erwähnt, werden zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von SnO_2 vorwiegend Sb oder F als Dotanden eingesetzt, wobei in der Anwendung als transparentes Elektrodenmaterial $\text{SnO}_2\text{:F}$ aufgrund seiner in der Regel deutlich höheren Leitfähigkeit dominiert [1, 73]. Die niedrigere elektrische Leitfähigkeit von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ gegenüber $\text{SnO}_2\text{:F}$ mit äquivalenten Dotierkonzentrationen wird in der Literatur vorwiegend auf das Vorliegen von sich selbst kompensierenden Sb^{5+} und Sb^{3+} zurückgeführt [78–80], was sich mit den Ergebnissen der elektrischen Leitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur und der Photoelektronenspektroskopie deckt (vgl. Kapitel 7). Für Antimongehalte von mehr als ~ 3 Kat.-% wird zudem eine Segregation von Sb an Korngrenzen oder der Oberfläche von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ beobachtet [78–80, 184–187]. Demgegenüber werden in nano-kristallinem SnO_2 deutlich höhere Löslichkeiten von Sb von bis zu ~ 30 Kat.-% berichtet [81–83]. Die Ursache für die unterschiedlichen Löslichkeiten von Sb in Volumenproben und nano-skalgem SnO_2 ist zur Zeit unklar. Elektrische Messungen von Marley und Dockerty [188] ergaben flache Defektniveaus für Sb auf regulären Sn Plätzen in SnO_2 mit einer Ionisationsenergie von 150 meV.

Neben der Verwendung als Dotierstoff wird Sb auch zur Erhöhung der katalytischen Aktivität von SnO_2 Oberflächen eingesetzt, beispielsweise bei der selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen [186, 249, 250]. Die katalytische Aktivität von Sb auf SnO_2 wird mit dem Vorhandensein von Sb^{3+} in Verbindung gebracht [186]. Hierbei sei angemerkt, dass in realen Sn(Sb)O_2 Katalysesystemen sehr hohe Sb Konzentrationen von ~ 30 Kationen-% eingesetzt werden.

In diesem Kapitel werden die elektrischen Eigenschaften polykristalliner kathodenzerstäubter SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffdrucks untersucht. Als volumensensitive Methoden werden hierbei elektrische Leitfähigkeits- und thermoelektrische Messungen verwendet. Mit letzteren kann, wenn auch mit Einschränkungen, eine Differenzierung zwischen Änderungen der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit der untersuchten Schichten erfolgen. Neben der Defektstruktur des SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, d.h. der Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs¹ (Thermodynamik), werden auch die Kinetik der Änderung der Defektstruktur (chemische Diffusion und Sauerstoffaustausch) von SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ beleuchtet. Die elektrischen Relaxationsmessungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 300-600 °C. Dies liegt zwar eher im oberen Betriebsbereich kommerzieller Gassensoren, die beobachteten Effekte sind aber auch bei niedrigeren Temperaturen, wenngleich auf einer langsameren Zeitskala, relevant.

8.2. Temperaturabhängigkeit

Eine 450 nm dicke undotierte SnO_2 Schicht auf einem MgO-Einkristall-Substrat mit (100) Oberflächenorientierung² wurde in konstantem Sauerstoffpartialdruck von 0,6 Pa schrittweise aufgeheizt und dabei die elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft unter Verwendung der van-der-Pauw-Geometrie [159] gemessen. Der zeitliche Verlauf der mittleren Proben temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit der SnO_2 Probe ist in Abbildung 8.1a) gezeigt. Das Aufheizen der Probe erfolgte mit einer konstanten Heizrate von 1,5 °C/min, wobei Haltepunkte bei verschiedenen Temperaturen gewählt wurden.

¹In der vorliegenden Arbeit werden Sauerstoffdruck und chemisches Potential des Sauerstoffs gelegentlich äquivalent verwendet. Selbstverständlich ist das chemische Potential des Sauerstoffs außer vom Sauerstoffdruck auch von der Temperatur abhängig.

²Anhand von Röntgendiffraktogrammen wurde kein signifikanter Einfluss des verwendeten MgO-Einkristall-Substrats auf das Aufwuchsverhalten des SnO_2 bzw. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ festgestellt. Die Filme sind, wie auch bei der Verwendung von Glas-Substraten, polykristallin. Ebenso zeigen AFM Untersuchungen eine gleiche Topographie mit vergleichbaren Korngrößen.

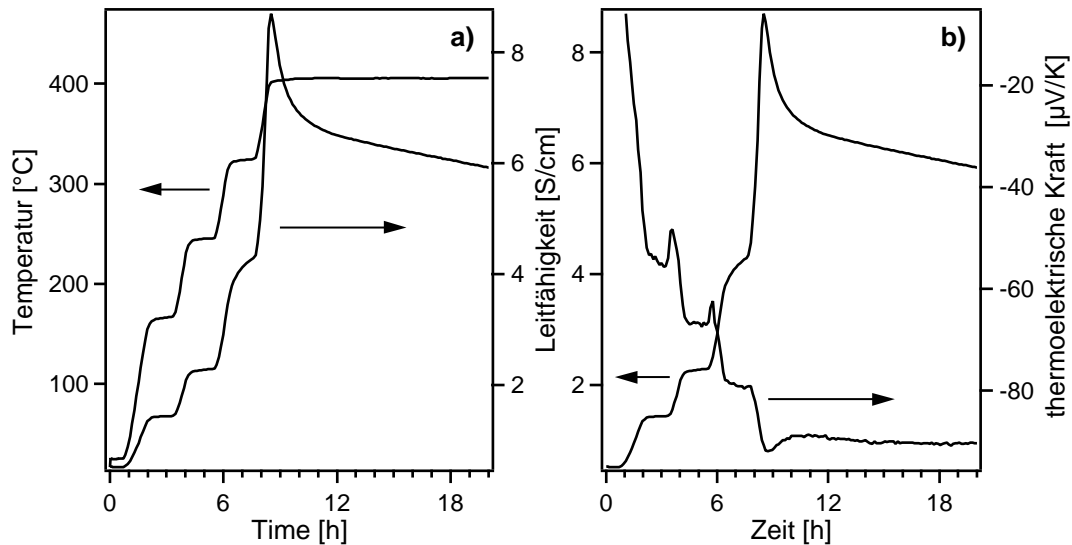
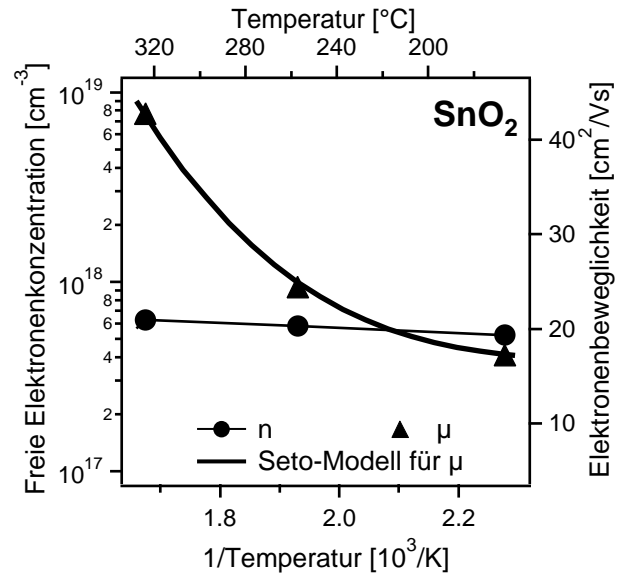


Abbildung 8.1.: Zeitliche Änderung der Temperatur und Leitfähigkeit einer dünnen SnO₂ Schicht (450 nm Schichtdicke) während des Aufheizens in 0.6 Pa Sauerstoffdruck (a), sowie Leitfähigkeit und thermoelektrischer Kraft (b).

Bei Raumtemperatur beträgt die Leitfähigkeit des mit reinem Ar hergestellten SnO₂ Films $\sim 0,5 \text{ S/cm}$. Mit zunehmender Temperatur wird ein deutlicher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet. Für Temperaturen kleiner $\sim 300^\circ\text{C}$ tritt die Änderung der Leitfähigkeit instantan mit der Temperaturerhöhung auf, d.h. die elektrische Leitfähigkeit zeigt eine reine Temperatur- und keine Zeitabhängigkeit. Hierbei ist keine lineare Temperaturabhängigkeit festzustellen, sondern eine überproportionale Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Für Temperaturen oberhalb von $\sim 300^\circ\text{C}$ tritt zusätzlich ein transientes Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit und damit keine reine Temperaturabhängigkeit mehr auf. Bei Erreichen von 400°C erfolgt zunächst ein schneller Abfall der Leitfähigkeit der SnO₂ Schicht mit der Zeit, welcher in eine langsame lineare Drift übergeht.

Ein ähnliches Verhalten wie für die elektrische Leitfähigkeit wird auch im Verlauf der thermoelektrischen Kraft während des Aufheizens beobachtet (s. Abbildung 8.1b)). Für Temperaturen unterhalb von $\sim 100^\circ\text{C}$ liegt nur ein geringer thermischer Gradient über der Probe vor, was zu entsprechend niedrigem thermoelektrischen Spannungen führt. Daher ist in diesem Temperaturbereich keine verlässliche Messung der thermoelektrischen Kraft möglich. Weiterhin treten Spitzen im Verlauf der thermoelektrischen Kraft während der Temperaturerhöhung zwischen den verschiedenen Haltepunkten auf. Dies ist auf einen inhomogenen Temperaturgradienten während der Aufheizphase zurückzuführen. Analog zur elektrischen

Abbildung 8.2: Temperaturabhängigkeit der freien Elektronenkonzentration n und Elektronenbeweglichkeit μ einer 450 nm dicken SnO_2 Dünnschicht in 0,6 Pa Sauerstoffdruck. Im dargestellten Temperaturbereich findet keine zeitabhängige Relaxation statt. Die Kurve zeigt den berechneten Verlauf der Beweglichkeit entsprechend der Beschreibung durch das Modell von Seto [161].



Leitfähigkeit weist die thermoelektrische Kraft für Temperaturen unterhalb von $\sim 300^{\circ}\text{C}$ eine reine Temperaturabhängigkeit auf, während für höhere Temperaturen ein zeitabhängiges Verhalten hinzukommt.

Der Betrag der thermoelektrischen Kraft steigt mit zunehmender Temperatur an, was gemäß Gleichung 5.16 einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration entspricht. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur geht also mit einer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration einher. Im Bereich der langsamen transienten Drift wird dagegen die Abnahme der Leitfähigkeit von einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration begleitet.

Für nicht-entartete Halbleiter kann die Ladungsträgerkonzentration direkt aus der thermoelektrischen Kraft berechnet werden (s. Gleichung 5.16). Bei gleichzeitiger Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann darüber hinaus nach Gleichung 2.5 eine Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit erfolgen. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und der Beweglichkeit der untersuchten SnO_2 Schicht ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

Die aus der thermoelektrischen Kraft berechnete Ladungsträgerkonzentration ist in dem untersuchten Temperaturbereich nahezu konstant. Der beobachtete Rückgang der thermoelektrischen Kraft korreliert also nur mit einer sehr schwachen Änderung der Ladungsträgerkonzentration. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Messungen von Samson und Fonstad [74], die Aktivierungsenergien von 30 meV und 150 meV für die zweifach ionisierbare Sauerstoff-Leerstelle in SnO_2 liefern. Im untersuchten Temperaturbereich befindet sich das Material daher bereits im Be-

reich der Störstellenerschöpfung. Weiterhin bedeutet dieses Ergebnis aber auch, dass sich die Konzentration intrinsischer Donatoren in der SnO_2 Schicht (V_O) für Temperaturen $< 400^\circ\text{C}$ nicht wesentlich ändert. Eine konstante Ladungsträgerkonzentration in SnO_2 im Bereich von Raumtemperatur bis 400°C ist in Einklang mit den temperaturabhängigen Hochdruck-PES Messungen (s. Seite 124f).

Der Anstieg der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist somit durch eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit zu erklären. Für nicht zu hoch dotierte Halbleiter ist die Beweglichkeit normalerweise durch Phononenstreuung begrenzt und sollte daher mit steigender Temperatur kleiner werden [31]. Eine Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Temperatur wurde jedoch bereits von verschiedenen Autoren für polykristallines SnO_2 berichtet [69, 251, 252]. Eine Erklärung für die beobachtete thermische Aktivierung der Ladungsträgerbeweglichkeit geht auf Arbeiten von Petritz [160] zurück, der intergranulare Barrieren in polykristallinen Materialien als Ursache vorschlägt. Transport von Ladungsträgern über die Barriere erfolgt hierbei durch thermische Emission. Weiterhin ist die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit aufgrund von Gittereffekten wie z.B. Streuung an Phononen vernachlässigbar. Die Temperaturabhängigkeit der durch Korngrenzenbarrieren beschränkten Beweglichkeit μ_{KG} in polykristallinen Materialien ergibt sich demnach zu:

$$\mu_{KG} = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \quad (8.1)$$

mit:

μ_0 : präexponentieller Faktor

Φ_B : intergranulare Barriere

k : Boltzmannkonstante

T : Temperatur

In Arbeiten von Seto [161] und Orton et al. [162] wurde dieses Konzept erweitert unter der Annahme, dass der Ladungsträgertransport aufgrund von thermischer Emission zwischen Körnern und innerhalb der Körner deutlich höher ist als entlang der Korngrenzen. Unter Berücksichtigung der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Ladungsträger führt dies zu einer zusätzlichen Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors μ_0 in Gleichung 8.1 gemäß:

$$\mu_0 = \mu'_0 \cdot T^{-1/2} \quad (8.2)$$

Hierbei ist μ'_0 ein Vorfaktor, der wiederum stark von der intergranularen Barrierrhöhe abhängt [162]. Für eine tiefergehende Betrachtung der Modelle zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit polykristalliner Mate-

rialien sei an dieser Stelle auf die Arbeiten von Seto [161] und Orton et al. [162] verwiesen.

In Abbildung 8.2 sind die experimentell bestimmten Ladungsträgerbeweglichkeiten der SnO_2 Dünnschicht in Abhängigkeit der Temperatur aus Abbildung 8.2 zusammen mit einer theoretischen Abhängigkeit dargestellt. Der Verlauf der Datenpunkte lässt sich gut mit dem von Seto bzw. Orton vorgeschlagenen Modell beschreiben. Aufgrund der wenigen verfügbaren Datenpunkte wird an dieser Stelle jedoch auf eine Angabe der Modell-Parameter verzichtet. Der Temperatureinfluss von Gittereffekten auf die Beweglichkeit, wie z.B. Streuung von Ladungsträgern an Phononen, erscheint für polykristallines SnO_2 im betrachteten Temperaturbereich vernachlässigbar; die Beweglichkeit wird hier durch den intergranularen Ladungsträgertransport beschränkt. Im Vergleich zu den polykristallinen SnO_2 Schichten liegt die Ladungsträgerbeweglichkeit für einkristallines SnO_2 als maximal möglicher Wert bei einer Temperatur von 300°C mit $\sim 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [75, 188] deutlich höher.

8.3. Kinetik und Thermodynamik des Defektgleichgewichts

8.3.1. Undotiertes SnO_2

Messungen bei Normaldruck

In Abbildung 8.3 ist der zeitliche Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer SnO_2 Dünnschicht bei konstanter Temperatur von 400°C bzw. 600°C bei verschiedenen Sauerstoffdrücken³ gezeigt. Der Sauerstoffdruck wurde entsprechend der dargestellten Profile unter Verwendung verschiedener Ar/O_2 Gasmischungen variiert. Der Gesamtdruck in der Messzelle betrug jeweils 10^5 Pa .

Bei 400°C ist praktisch kein Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit nach Änderung des Sauerstoffdrucks zu beobachten. Die Leitfähigkeit der SnO_2 Probe nimmt langsam und kontinuierlich ab, wobei gleichzeitig eine entsprechende Änderung in der thermoelektrischen Kraft (nicht gezeigt) auftritt. Die langsame Reduzierung der

³Streng genommen handelt es sich hier um den Sauerstoffpartialdruck, da der Gesamtdruck der Messzelle jeweils 10^5 Pa betrug. In dieser Arbeit wird jedoch meist der Ausdruck Sauerstoffdruck verwendet, um eine Verwechslung mit der normalerweise dimensionslosen Größe Partialdruck, als Ersatz für die Aktivität eines Gases, zu vermeiden.

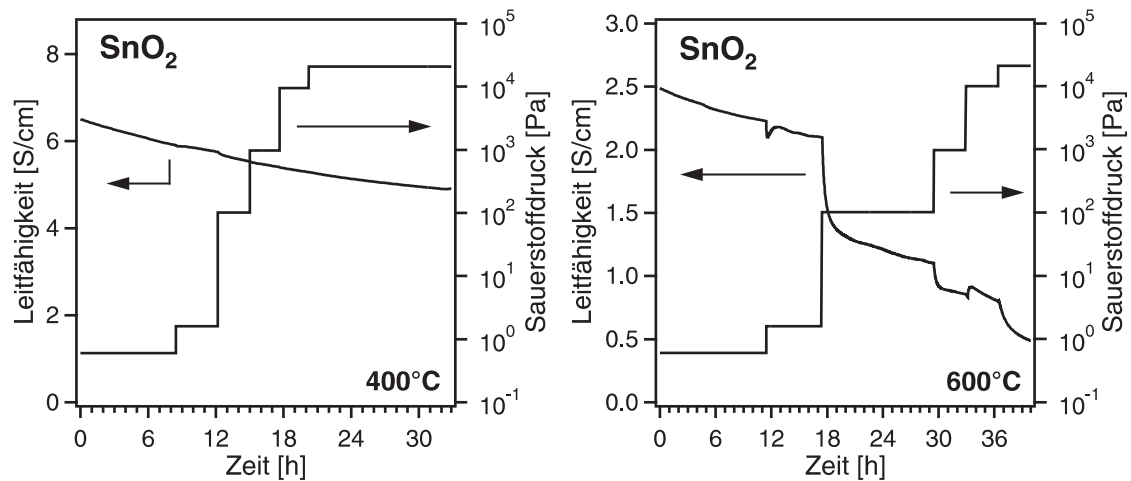


Abbildung 8.3.: Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit einer 450 nm dicken SnO₂ Dünnschicht nach Änderung des Sauerstoffdrucks bei 400 °C (links) und 600 °C (rechts).

elektrischen Leitfähigkeit ist daher auf eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration (Sauerstoffleerstellen-Konzentration) zurückzuführen. In Abschnitt 7.3 wurde gezeigt, dass die Bedingungen bei der Herstellung der Dünnschichten mit reinem Ar im Prozessgas einem Sauerstoffdruck von $<10^{-15}$ Pa entsprechen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Ladungsträgerdichte der untersuchten SnO₂ Dünnschicht weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ist und eine hohe Konzentration an „eingefrorenen“ Leerstellen vorliegt. Während des Temperns strebt die Probe einer Gleichgewichts-Ladungsträgerkonzentration entsprechend des höheren chemischen Potentials des Sauerstoffs im Vergleich zu den Herstellungsbedingungen entgegen, was sich in einer Drift der elektrischen Leitfähigkeit zu niedrigeren Werten auswirkt.

Ein etwas ausgeprägter Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit nach Änderung des Sauerstoffdrucks ist bei 600 °C zu beobachten (s. Abbildung 8.3, rechts). Auch hier tritt eine entsprechende Änderung der thermoelektrischen Kraft (nicht gezeigt) auf. Aufgrund von apparativen Schwierigkeiten bei der Einstellung der verschiedenen Sauerstoffdrücke sind in einigen Messabschnitten Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeiten zu beobachten, die nicht mit den Gleichgewichts-Sauerstoffdrücken korrelieren. Die angegebenen Druck-Profile entsprechen den Gleichgewichtsdrücken in der Messzelle, da eine Echtzeitmessung des Sauerstoffdrucks mit dem verwendeten Messaufbau nicht möglich ist. Trotz des erkennbaren Einflusses des Sauerstoffdrucks auf die elektrische Leitfähigkeit ist auch bei 600 °C keine Sättigung der Leitfähigkeit bei konstantem Sauerstoffdruck zu beobachten. Darüber hinaus sind die auftretenden Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit, ungeachtet der Varia-

tion des Sauerstoffdrucks über etwa fünf Größenordnungen, relativ gering. Es wird daher auch hier davon ausgegangen, dass die Sauerstoffleerstellen-Konzentration der untersuchten Probe kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht.

***In situ* Messungen in der UHV-Kammer**

Aufbauend auf den elektrischen Relaxationsmessungen bei Normaldruck an der Northwestern University wurde ein *in situ* Leitfähigkeits-Relaxations-Messplatz in einer Vakuum-Depositionskammer im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt aufgebaut (nähere Beschreibung s. Abschnitt 6.7). Abbildung 8.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer undotierten SnO_2 Schicht bei 400°C nach Variation des Sauerstoffdrucks in der Messkammer. Die Deposition des SnO_2 erfolgte mit Standardparametern bei einer Substrattemperatur von 400°C mit reinem Ar als Prozessgas. Die Dicke der SnO_2 Schicht beträgt $\sim 400\text{ nm}$. Nach der Herstellung wurde die Probe über mehrere Tage im Restgasdruck der Vakuumkammer von 10^{-5} Pa bei 400°C geheizt.⁴ Hierbei tritt ein langsamer Abfall der elektrischen Leitfähigkeit auf $0,46\text{ S/cm}$ auf (nicht gezeigt). Die für undotiertes SnO_2 vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit deutet drauf hin, dass der effektive Sauerstoffdruck im Restgas der Vakuumkammer (10^{-5} Pa Restgasdruck) äußerst gering ist. Hervorgerufen wird dies wahrscheinlich durch einen ausgeprägten Wasserstoff-Hintergrund im Restgas, das im Wesentlichen aus H_2O , O_2 und H_2 besteht.

Nach der Einstellung eines Sauerstoffdrucks von $p\text{O}_2=10^{-4}\text{ Pa}$ ist ein steiler Abfall der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten, mit einer Sättigung nach $\sim 300\text{ min}$. Die Leitfähigkeit bleibt nach Erreichen der Sättigung bei $\sigma=0,12\text{ S/cm}$ auch über mehrere Stunden konstant. Nach Abstellen der Sauerstoffzufuhr sinkt der Druck wieder auf den Basisdruck der Kammer von 10^{-5} Pa , was mit einem Anstieg der Leitfähigkeit einher geht. Im Vergleich zur vorangegangenen Oxidation erfolgt die Reduktion jedoch wesentlich langsamer. Eine Sättigung der elektrischen Leitfähigkeit ist erst nach mehr als zwei Tagen ($t>3000\text{ min}$) erreicht. Dabei liegt der Sättigungswert mit $\sigma=0,44\text{ S/cm}$ nur leicht unterhalb des Ausgangswertes vor der Oxidation. Die Oxidation und anschließende Reduktion der SnO_2 Schicht erfolgt also weitgehend reversibel. Nach Erreichen der Sättigung ist die Leitfähigkeit auch über einen Zeitraum von mehreren Tagen konstant. Die anschließende Erhöhung des

⁴Die Relaxationsmessungen erfolgten bei der gleichen Temperatur wie die Herstellung der SnO_2 Schicht. Die Probe kühlte dazwischen nicht ab.

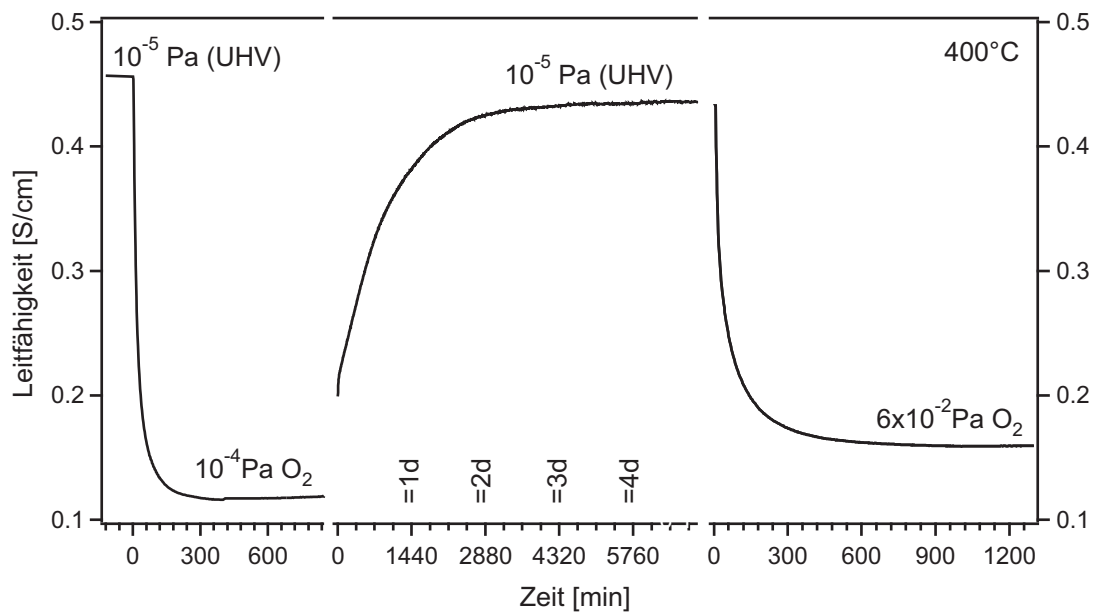


Abbildung 8.4.: Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit einer ~ 400 nm dicken SnO_2 Schicht bei 400°C . Im ersten Relaxations-Schritt wurde der Sauerstoffdruck, ausgehend vom Restgasdruck der Kammer von 10^{-5} Pa, auf 10^{-4} Pa erhöht. Zur Reduktion der Schicht wurde wieder der Restgasdruck der Kammer eingestellt, wobei in der Darstellung einige Datenpunkte zu Beginn ausgelassen sind. Der dritte Relaxationsschritt erfolgte durch Erhöhung des Sauerstoffdrucks auf $0,06$ Pa.

Sauerstoffdrucks auf $p\text{O}_2 = 6 \cdot 10^{-2}$ Pa führt erneut zu einem steilen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit, der jedoch deutlich langsamer abläuft als beim ersten Oxidationsschritt. Eine Sättigung des zeitlichen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit stellt sich hier erst nach mehr als 600 min ein. Trotz des wesentlich höheren Sauerstoffdrucks von $p\text{O}_2 = 6 \cdot 10^{-2}$ Pa liegt die stationäre Leitfähigkeit mit $\sigma = 0,16 \text{ S/cm}$ über dem Wert bei 10^{-4} Pa O_2 . Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Volumen-Defektkonzentration gemäß des vorgegebenen Sauerstoffdrucks in der Messkammer mit einer zu erwartenden sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit ist auch hier nicht möglich, wenngleich auch, im Gegensatz zu den vorangegangenen elektrischen Relaxationsmessungen bei Normaldruck, eine Sättigung der zeitlichen Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit bei konstantem Sauerstoffdruck beobachtet wird.

Als Ursache für das Nicht-Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts der Volumenkonzentration innerhalb der gegebenen Messzeit können zwei Effekte in Frage kommen. Zum Einen muss für den Einbau von Sauerstoff in das SnO_2 Gitter zunächst eine Austauschreaktion zwischen der Gasphase und dem Oxid an der Oberfläche erfolgen. Als zweiter geschwindigkeitslimitierender Effekt kann der Sau-

erstofftransport im Volumen, also die chemische Volumendiffusion⁵, wirken. Beide Effekte sind thermisch aktiviert.

Der chemische Diffusionskoeffizient D_δ von Sauerstoffleerstellen in SnO_2 beträgt bei einer Temperatur von 400°C nach Extrapolation der Daten von Kamp et al. $\sim 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ [57]. Bei einer Schichtdicke von $L=450 \text{ nm}$ kann damit die mittlere Relaxationszeit für Volumendiffusion entsprechend $\tau=(L/\pi)^2/D_\delta$ [19] zu $\sim 0,03 \text{ s}$ abgeschätzt werden (s. auch Abbildung 8.18). Sofern die von Kamp et al. extrapolierte Diffusionskonstante korrekt ist, kann daher die Volumendiffusion von Sauerstoff als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Relaxation der SnO_2 Dünnschicht ausgeschlossen werden.

Die Austauschreaktion von Sauerstoff an der Oberfläche von Oxidmaterialien und deren Einfluss auf das elektrische Relaxationsverhalten wurde in der Literatur für verschiedenste Materialsysteme experimentell und theoretisch untersucht (siehe z.B. [52, 57, 253–259]). Es ist hierbei allgemein akzeptiert, dass der Einbau von Sauerstoff in das Oxidgitter aus der Gasphase mehrstufig vonstatten geht. Als Reaktionsstufen können in diesem Zusammenhang die Adsorption von Gasmolekülen, Oberflächendiffusion, der Ladungstransfer zwischen Oxid und Molekülen bzw. Atomen, die Oberflächendiffusion und Dissoziation von Molekülen bzw. Molekül-Ionen und Diffusion von Ionen in das Wirtsgitter in Erscheinung treten (vgl. Abschnitt 3.5, Abbildung 3.11). Jeder der genannten Schritte kann dabei geschwindigkeitsbestimmend wirken.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Oberflächenaustauschreaktion von Sauerstoff an SnO_2 Oberflächen für moderate Temperaturen (kleiner $\sim 600^\circ\text{C}$) stark limitierend auf das elektrische Relaxationsverhalten wirkt [52, 57, 254]. Welcher der oben genannten Teilschritte hierbei ratenbestimmend ist, bleibt jedoch unklar. Elektrische Relaxationsmessungen zur Untersuchung der Defektstruktur und chemischen Diffusion in SnO_2 wurden daher in der Literatur gewöhnlich bei Temperaturen größer $\sim 800^\circ\text{C}$ durchgeführt [52, 57, 74, 75, 260]. Darüber hinaus werden in der praktischen Anwendung von SnO_2 als aktives Material in Gassensoren in der Regel Edelmetalle wie z.B. Pt als Additive eingesetzt, welche möglicherweise die Austauschreaktion zwischen Oxidoberfläche und Gasspezies katalysieren und

⁵Die elektrischen Relaxationsmessungen sind sensibel gegenüber der Änderung der Defektkonzentration, hier $[\text{V}_\text{O}]$. Der chemische Diffusionskoeffizient von SnO_2 beschreibt also den Volumentransport von Sauerstoffleerstellen und nicht wie der Tracer-Diffusionskoeffizient den Transport von Sauerstoffionen. In dieser Arbeit wird gelegentlich der Ausdruck „Diffusion von Sauerstoff“ verwendet, strenggenommen ist dies aber, entsprechend des Defektmodells für SnO_2 , der Transport von Sauerstoff-Leerstellen. Damit ist lediglich gemeint, dass die chemische Diffusion auf dem Sauerstoff-Untergitter stattfindet.

so die Empfindlichkeit und Selektivität erhöhen [6, 7, 44, 45, 261]. Ferner finden in Sensoren überwiegend poröse Schichten aus nanokristallinem SnO_2 Verwendung [7]. Allerdings sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Sensoreffekt üblicherweise mit der Modifikation der Bandverbiegung an der Oberfläche der Kristallite des oxidischen Halbleiters aufgrund von Adsorption/Desorption von Gasspezies mit anschließendem Ladungstransfer (Ionosorptions-Modell) erklärt wird, und nicht durch eine Änderung der Defektkonzentration im Volumen (s. hierzu auch Abschnitt 3.4).

In der vorliegenden Untersuchung scheint die Oberflächenaustauschreaktion als beschränkender Teilschritt der Defektrelaxation der SnO_2 Dünnschicht in Frage zu kommen. Im Vergleich zu den Beobachtungen der Hochdruck-PES Untersuchungen an einer SnO_2 Dünnschicht (s. Abschnitt 7.4.6 auf S. 116ff) verwundert dieses Ergebnis. Dort werden deutliche reversible Fermi-niveau-Verschiebungen nach Änderung des Sauerstoffdrucks bei einer Temperatur von $\sim 400^\circ\text{C}$ festgestellt, während bei den elektrischen Messungen bei Normaldruck praktisch kein Einfluss des Sauerstoffdrucks beobachtet wird. Demgegenüber zeigen die *in situ* Leitfähigkeits-Relaxations-Messungen in der Vakuum-Kammer einen deutlichen, wenn auch nicht so ausgeprägten wie erwartet, Effekt des Sauerstoffdrucks. Allerdings ist hier im Gegensatz zu den Hochdruck-PES Messungen kein systematischer Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffdruck und der Ladungsträgerdichte des SnO_2 zu erkennen.

Ursache für die unterschiedlichen Beobachtungen könnten die verschiedenen Informationstiefen der verwendeten Methoden sein. Während mit der PES das Fermi-niveau an der Oberfläche gemessen wird, trägt zu den elektrischen Eigenschaften der Schichten überwiegend das Volumen bei. Ob die an der Oberfläche gemessenen Fermi-niveau-Verschiebungen auch wirklich mit einer Änderung der elektronischen Struktur im Volumen korrelieren (Flachbandfall), ist in diesem Kontext die zentrale Frage. Die Unterschiede im elektrischen Relaxationsverhalten des SnO_2 während der Messungen bei Normaldruck einerseits und in der Vakuumkammer bei vergleichsweise geringen Drücken andererseits legen den Schluss nahe, dass der Sauerstoffeinbau in das Volumen stark vom absoluten Sauerstoffdruck, und damit vom Oxidationsgrad (Terminierung) der SnO_2 Oberfläche, abhängt. Jedoch ist auch bei niedrigerem Sauerstoffdruck die Einstellung des thermodynamischen Volumen-Defekt-Gleichgewichts offenbar nicht möglich. Die elektronischen Relaxationsexperimente mittels Hochdruck-PE, werden nochmal ausführlich im Zusammenhang mit den elektrischen Relaxationsmessungen in Kapitel 9 diskutiert.

8.3.2. $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Im folgenden Abschnitt wird das Relaxationsverhalten einer 540 nm dicken $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht vorgestellt und diskutiert. Die Herstellung der Probe erfolgte durch Magnetron-Kathodenzerstäubung mit Standard-Parametern bei 400 °C und einem Sauerstoffanteil von 10 % im Prozessgas. Als Substrat wurde einkristallines MgO verwendet. Die elektrischen Messungen erfolgten unter Verwendung kathodenzerstäubter Pt Kontakte.

Thermodynamik

Aufgrund der Sb-Dotierung zeigt die Probe eine deutlich höhere Leitfähigkeit im Vergleich zu undotiertem SnO_2 , wie bereits bei den Leitfähigkeitsmessungen bei Raumtemperatur in Abschnitt 7.2 diskutiert. Analog zu den undotierten Schichten ist eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit für Temperaturen kleiner ~ 300 °C (Aufheizen nicht gezeigt) zu beobachten, die auf eine thermisch aktivierte Ladungsträgerbeweglichkeit zurückgeführt wird (vgl. Abschnitt 7.4.6). Aufgrund der hohen Dotierung des $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ kann die Ladungsträgerkonzentration nicht direkt aus der thermoelektrischen Kraft berechnet werden (s. Grundlagenteil 5.3.1). Damit ist auch eine Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit dieser Probe nicht möglich. Aufgrund der niedrigen Ionisationsenergie der Sb-Störstellen in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ von $\sim 0,15$ eV [79, 188] wird jedoch im betrachteten Temperaturbereich von einer konstanten Ladungsträgerkonzentration ausgegangen (Störstellenerschöpfung). Die daraus resultierende thermische Aktivierung der Ladungsträgerbeweglichkeit ist in guter Übereinstimmung mit dem Seto-Modell [161], fällt im Vergleich zur untersuchten undotierten SnO_2 Dünnschicht jedoch deutlich geringer aus. Aufgrund der hohen Ladungsträgerkonzentration in der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Probe sind die Korngrenzbarrieren gegenüber denen in undotiertem SnO_2 deutlich niedriger (und schmaler), was zu einer geringeren thermischen Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit führt.

In Abbildung 8.5 ist der zeitliche Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer 540 nm dicken $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schicht bei einer konstanten Temperatur von 600 °C dargestellt. Der Sauerstoffpartialdruck wurde entsprechend des dargestellten Profils variiert. Im Gegensatz zu undotiertem SnO_2 ist eine klare Sauerstoffdruck-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht zu erkennen. Ein entsprechendes Verhalten wird für den Verlauf der thermoelektrischen Kraft festgestellt (s. Abbildung 8.6). Beide Materialeigenschaften streben nach einer Änderung des

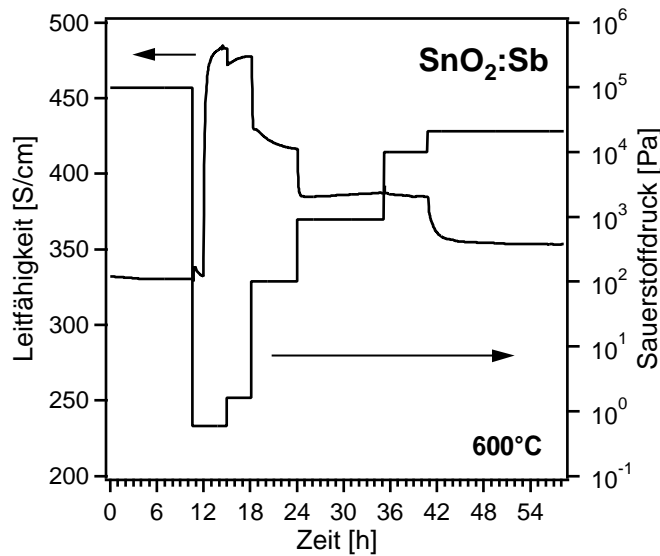
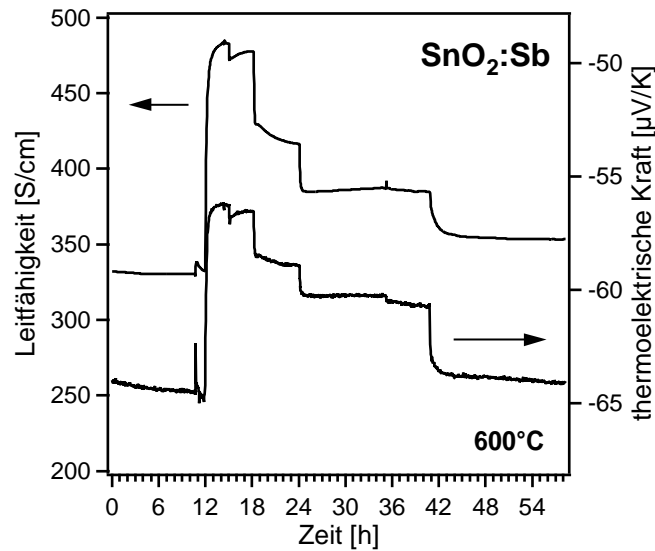


Abbildung 8.5: Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit einer 540 nm dicken $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht nach Änderung des Sauerstoffdrucks bei 600°C . Die dargestellten Sauerstoffdrücke entsprechen den gemessenen Gleichgewichtswerten des jeweiligen Messabschnitts, d.h. es erfolgte keine transiente Messung des Sauerstoffdrucks.

Sauerstoffdrucks konstanten Werten entgegen, d.h. eine langsame Drift, wie bei der undotierten SnO_2 Dünnschicht beobachtet, liegt hier nicht vor. Das äquivalente Verhalten von Leitfähigkeit und thermoelektrischer Kraft weist darauf hin, dass die Ladungsträgerkonzentration der untersuchten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Probe durch die Änderung des Sauerstoffdruckes beeinflusst wird, während die Ladungsträgerbeweglichkeit konstant bleibt. Das Erreichen einer Sättigung der elektrischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft spricht außerdem dafür, dass sich die Defektkonzentration des untersuchten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Films im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Sauerstoffatmosphäre befindet.

Wenngleich der Einfluss der Sauerstoffdrucks deutlich sichtbar ist, sind die relativen Änderungen beider Materialeigenschaften vergleichsweise gering. Verdeutlicht wird dies in den Brouwer-Auftragungen der elektrischen Leitfähigkeit (links) und der thermoelektrischen Kraft (rechts) in Abbildung 8.7. In beiden Graphen lassen sich die Messpunkte mit guter Regression durch eine Gerade beschreiben, was ebenfalls auf eine Variation der Defektkonzentration entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts hinweist. Beide Geraden zeigen eine sehr niedrige Steigung von 0,04 bzw. 0,014, d.h. die Ladungsträgerkonzentration in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ist insgesamt nur schwach vom Sauerstoffdruck (chemischen Potential des Sauerstoffs) abhängig. Die dem Verhalten entsprechende „robuste“ Defektstruktur von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ wurde bereits bei den Untersuchungen in Kapitel 7 festgestellt und diskutiert. Kompensierende intrinsische „Killer-Defekte“ [23], wie sie beispielsweise bei einem hohen chemischen Potential des Sauerstoffs in ITO auftreten [26], scheinen in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ praktisch keine Rolle zu spielen. Umso erstaunlicher ist es, dass für den Verlauf der Datenpunkte gemäß der theoretischen Vorhersage für entartete Halbleiter trotz der

Abbildung 8.6: Zeitlicher Verlauf der Leitfähigkeit und thermoelektrischen Kraft einer 540 nm dicken $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht nach Änderung des Sauerstoffdrucks bei 600°C. Die jeweiligen Sauerstoffdrücke sind aus Abbildung 8.5 zu entnehmen.



geringen relativen Änderungen von elektrischer Leitfähigkeit σ und thermoelektrischer Kraft Q der Zusammenhang $\sigma \propto Q^{-1/3}$ sehr gut erfüllt ist (vgl. Abschnitt 5.3.1, Gleichung 5.21). Auch dies wird als Argument dafür verstanden, dass sich die Ladungsträgerkonzentration im vorliegenden Fall in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks gemäß des thermodynamischen Gleichgewichts ändert.

Allerdings ist die Ursache für das Auftreten der beobachteten kleinen Steigung unklar. Gemäß des klassischen Defektbildes von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ wären zwei Szenarien denkbar. In einem Bild sollte die Ladungsträgerkonzentration durch die Konzentration von $\text{Sb}_{\text{Sn}}^\bullet$ vorgegeben sein. In diesem Fall sollten Sauerstoffleerstellen, wie bereits angesprochen, keine Rolle spielen. Jedoch sollte dann eine Änderung des Sauerstoffdrucks, also des chemischen Potentials des Sauerstoffs, keine Auswirkung auf die Ladungsträgerkonzentration haben. Dies deckt sich weitgehend mit den Ergebnissen der optischen und elektrischen Messungen aus Kapitel 7. Im zweiten Extremfall könnten $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ als die Ladungsträgerkonzentration bestimmende Defektspezies auftreten. In dieser Situation wäre gemäß Gleichung 4.3 eine Steigung im Brouwer-Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit von $-1/6$ zu erwarten. Die beobachtete Steigung ist jedoch deutlich geringer.

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten der kleinen Steigung wäre, dass sich das Defektgleichgewicht der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Probe während der Messung im Übergangsbereich der beiden Defekt-Regime befindet, und somit keine eindeutige Zuordnung des Defektmechanismus möglich ist. Möglicherweise bilden sich auch Defektkomplexe bei hohen chemischen Potentials des Sauerstoffs, wie sie beispielsweise in ITO von Frank und Köstlin beschrieben wurden [29], was jedoch wiederum die

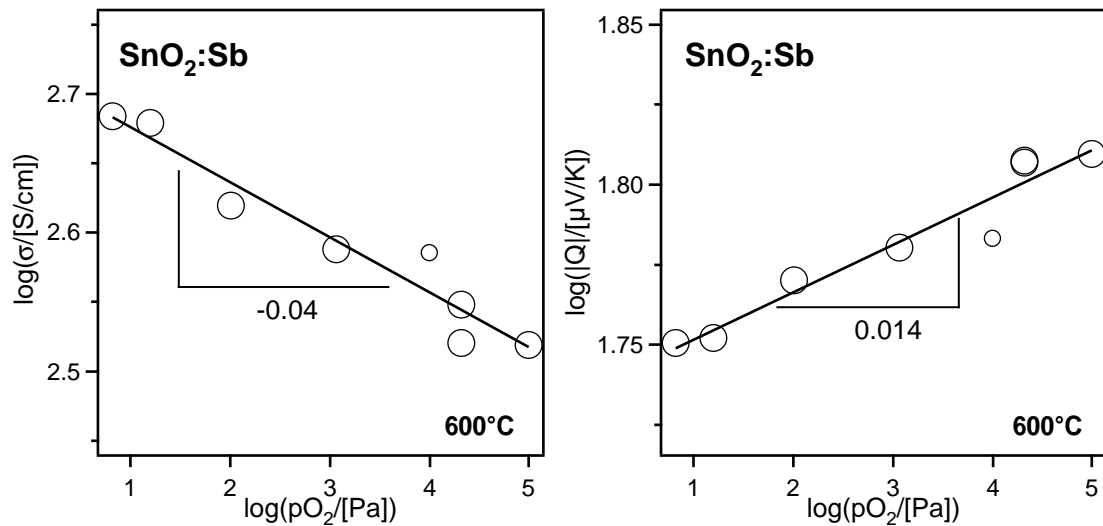


Abbildung 8.7.: Doppeltlogarithmische Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit (links) und des Betrags der thermoelektrischen Kraft (rechts) einer $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht gegen Sauerstoffpartialdruck bei 600°C . In beiden Diagrammen sind die Regressionsgeraden zu den entsprechenden Datenpunkten inklusive Steigung gezeigt.

Bildung kompensierender Defekte bedingen würde.

Eine weitere Erklärung für die kleine Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit durch den Sauerstoffdruck könnte eine Veränderung der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche bzw. den Korngrenzen des polykristallinen $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ sein (s. Abbildung 8.8). Dieses Modell entspräche dem klassischen Sensor-Prinzip für SnO_2 [6, 7, 44, 45, 261]. Eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration im oberflächennahen Bereich könnte durch Adsorbate auf $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ induziert werden. Ein entsprechendes Modell wurde bereits für oxidierte $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Oberflächen in Kapitel 7 vorgeschlagen (s. Abbildung 7.25). In diesem Bild sollten sich jedoch auch die Ladungsträgerbeweglichkeiten ändern, was anhand des Verlaufs der thermoelektrischen Kraft mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

Eine Abschätzung der Breite der Raumladungszone kann unter Verwendung der *depletion approximation* (engl. *to deplete*, verarmen) zur Lösung der allgemeinen Poisson-Gleichung erfolgen, bei der alle Störstellen in der Raumladungszone als ionisiert angenommen werden (vgl. [31]). Die Breite der Raumladungszone W berechnet sich dann gemäß:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_d}{qN_d}} \quad (8.3)$$

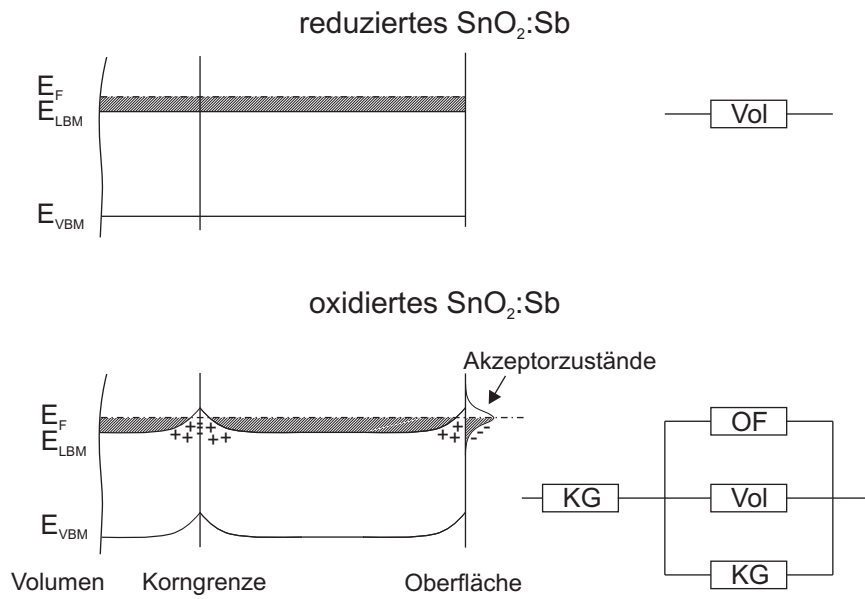


Abbildung 8.8.: Schematischer Verlauf der Energiebänder für reduziertes bzw. oxidiertes $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. Die Lage des Volumen-Ferminiveaus wird als unveränderlich angenommen. Das Bild entspricht dem klassischen Sensor-Prinzip für SnO_2 . Nebenstehend sind die Ersatzschaltbilder für den Stromtransport während der Leitfähigkeitsmessungen für beide Situationen gezeigt.

- ϵ : Elektrische Feldkonstante
 ϵ : Statische Dielektrizitätskonstante
 mit: V_d : Bandverbiegung oder Diffusionsspannung
 q : Ladung der Störstellen
 N_d : Störstellen-Konzentration

Die maximale Diffusionsspannung für oxidiertes $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ kann aus Abbildung 7.24 unter der Annahme, dass die Fermi-Niveau-Position $E_F - E_{VBM}$ im Volumen konstant bei $\sim 3,7$ eV liegt, zu $\sim 0,4$ V bestimmt werden. Unter Verwendung einer mittleren Ladungsträgerbeweglichkeit von $\sim 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1] kann die Ladungsträgerdichte in den hergestellten SnO_2 Schichten ebenfalls aus Abbildung 7.24 gemäß Gleichung 2.5 zu $\sim 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt werden. Dies entspricht gleichzeitig der Konzentration von einfach geladenen $\text{Sb}_{\text{Sn}}^\bullet$ Donator-Störstellen in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. Damit berechnet sich die Breite der Raumladungszone unter Verwendung von Gleichung 8.3 zu $W \approx 3 \text{ nm}$. Für eine solch schmale Barrierenbreite ist ein Tunnel-Prozess möglich [31], was die konstante Ladungsträgerbeweglichkeit erklären würde. Auf der anderen Seite ist der Anteil der Raumladungszone am Gesamtvolumen der $\sim 50\text{-}100 \text{ nm}$ großen Körner der polykristallinen $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schicht äußerst gering (vgl. Abbildung 7.6). Selbst unter der Annahme, dass die zum Stromtransport beitragende Ladungsträgerdichte in der Raumladungszone vollständig zusammenbricht (Änderung der

Beweglichkeit wird dabei vollkommen vernachlässigt), ist der Effekt auf die gesamte Ladungsträgerkonzentration äußerst gering. Wie aus diesen Überlegungen und der konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit hervorgeht, ist ein geringer Beitrag eines Oberflächen- bzw. Grenzflächeneffekts möglicherweise zwar vorhanden, zur Erklärung der Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit des $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Films jedoch nicht ausreichend.

Eine abschließende Aussage zur Herkunft der beobachteten schwachen Sauerstoffdruckabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Weiterführende Erkenntnisse würden hier beispielsweise Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Ladungsträgerkonzentration mit einer breiteren Variation des Sauerstoffpartialdrucks, gegebenenfalls unter Verwendung epitaktischer $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten, liefern. Zu diesem Zweck befindet sich zur Zeit eine Apparatur zur Hall-Effekt-Messung bei definierten Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken, unter Verwendung einer Gas-Titrations-Zelle, im Fachgebiet Oberflächenforschung an der Technischen Universität Darmstadt im Aufbau. Damit sollte auch eine saubere Trennung von Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit möglich sein.

Kinetik

Im Gegensatz zu undotiertem SnO_2 wurde für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ bei den Messungen bei Normaldruck eine exponentielle zeitliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nach Erhöhung des Sauerstoffdrucks beobachtet (s. Abbildung 8.5). Die Kinetik dieses Prozesses soll im Folgenden diskutiert werden.

Die Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten D_δ aus dem elektrischen Relaxationsverhalten von oxidischen Halbleitern nach Änderung des Sauerstoffdrucks wurde von Price [170] am Beispiel von CoO und NiO vorgestellt (vgl. Grundlagenteil 5.3.2). Dieses Konzept wurde bei hohen Temperaturen von $>700^\circ\text{C}$ bereits erfolgreich für SnO_2 angewendet [52, 57]. Eine wichtige Voraussetzung ist hierbei, dass das Relaxationsverhalten des Materials diffusionsbestimmt ist. Dies bedeutet, dass das transiente Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, also die zeitabhängige Einstellung des Defektgleichgewichts, rein durch den Transport von Defektspezies (z.B. V_O) limitiert wird. Weitere Effekte, wie z.B. der Sauerstoffaustausch zwischen Gasatmosphäre und Oxid-Oberfläche, laufen in diesem Fall sehr schnell ab und können entsprechen vernachlässigt werden.

Abbildung 8.9: Natürlicher Logarithmus der normierten Leitfähigkeitsänderung $1 - \Delta\sigma_t/\Delta\sigma_\infty$ gegen Zeit t einer $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht bei 600°C . Zum Zeitpunkt $t=0$ erfolgt die Erhöhung des Sauerstoffdruckes von 9940 Pa auf 20900 Pa. Die Gerade entspricht der Regression des linearen Bereichs der dargestellten Datenpunkte.

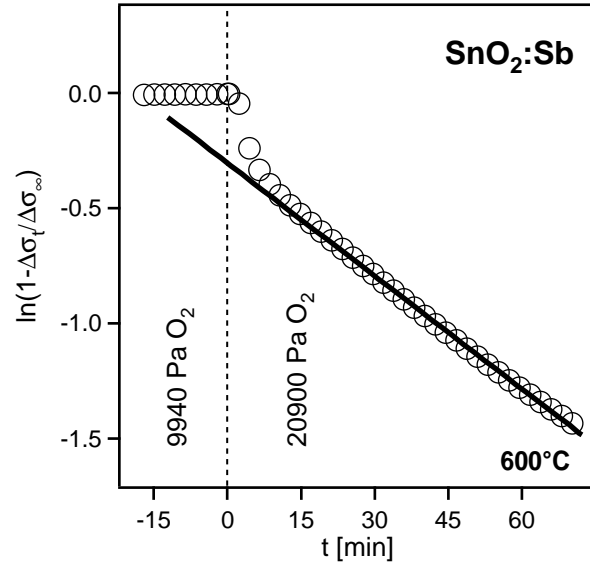


Abbildung 8.9 zeigt die entsprechend Gleichung 5.31 linearisierte Auftragung der normierten Leitfähigkeitsänderung der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht über der Zeit nach Änderung des Sauerstoffdruckes von 9940 Pa auf 20900 Pa bei 600°C . Direkt nach der Erhöhung des Sauerstoffdruckes ist eine sprunghafte Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten. Die Änderung erfolgt schneller als das zeitliche Auflösungsvermögen des verwendeten Messaufbaus. Eine entsprechende Beobachtung wurde auch von Kamp et al. für einkristallines SnO_2 bei hohen Temperaturen gemacht [52, 57]. Als Effekt wird hierfür ein schnell ablaufender Oberflächeneffekt, beispielsweise die Adsorption von Sauerstoff an der SnO_2 Oberfläche wie sie zur Erklärung des Sensor-Effektes verwendet wird, verantwortlich gemacht. Angesichts des relativ geringen Anteils an der Gesamtänderung der elektrischen Leitfähigkeit der kompakten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht erscheint diese Deutung als sinnvoll.

Für längere Zeiten geht die Leitfähigkeitsänderung in der gewählten Darstellung in einen linearen Verlauf über. Aus der Steigung dieses linearen Bereichs kann entsprechend Gleichung 5.30 der chemische Diffusionskoeffizient in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ zu $D_\delta = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei einer Temperatur von 600°C bestimmt werden. Verglichen mit der von Kamp et al. [57] bei höheren Temperaturen bestimmten Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten in SnO_2 liegt dieser Wert deutlich niedriger (s. hierzu auch Abbildung 8.18).

Für diesen Sachverhalt kommen zwei Erklärungen in Frage. Erstens kann sich die Diffusionskonstante von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ von der von undotiertem SnO_2 unterscheiden. Ursache hierfür kann die Wechselwirkung von diffundierender Spezies mit Verunreinigungen sein (z.B. Sb in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$). Die Wechselwirkung kann hierbei einerseits

über die elastischen Spannungsfelder der Defekte aber auch über deren Coulomb-Potential stattfinden [262, 263]. Dies setzt die chemische Diffusionskonstante gegenüber dem ungestörten Material herab. Ebenso ist der Defektmechanismus, der zur schwachen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit führt (vgl. Abbildung 8.7), und somit die diffundierende Spezies, unbekannt. Während die Relaxation der Defektstruktur in reinem SnO_2 mit hoher Sicherheit auf die Diffusion von Sauerstoff-Leerstellen zurückgeht [52, 57], ist der genaue Mechanismus für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ unklar.

Die zweite Erklärung wäre, dass sich die Defektstruktur nicht rein diffusionskontrolliert ändert, sondern andere Prozesse, wie die Austauschreaktion von Sauerstoff der Gasatmosphäre mit der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Oberfläche gegenüber reinem SnO_2 zwar beschleunigt abläuft, jedoch immer noch langsamer als die Volumendiffusion.

Als Ursache für die Beschleunigung der Oberflächen-Austauschreaktion kann zum einen die katalytische Aktivität von Sb in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ in Frage kommen, die bereits lange für die Olifin-Oxidation oder die direkte Ammoxidation von Alkenen, z.B. Propan zu Acetonitril, bekannt und bis heute Gegenstand der Katalyse-Forschung ist [186, 249, 250]. Hierbei wird die katalytische Aktivität mit dem Auftreten von Sb(III) in Verbindung gebracht, was ein verbessertes dissoziatives Adsorptionsverhalten der Gasmoleküle bewirkt [186, 205]. Als Ursache wird hierfür die Bildung von Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche, die durch Sb(III) in SnO_2 begünstigt wird, und Sb(III) selbst angeführt. Sowohl Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche als auch Sb(III) stellen starke Lewis-Säuren für die Adsorption entsprechender Basen dar. Dieser Mechanismus wird in Kapitel 9 bei der Diskussion des Relaxationsverhaltens der undotierten SnO_2 Dünnschicht erneut aufgegriffen. Das Vorhandensein von Sb(III) neben Sb(V) wurde anhand der XPS Untersuchungen für die hergestellten $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten festgestellt (s. Abschnitt 7.4). Ein Grund für das beschleunigte Relaxationsverhalten gegenüber dem des reinen SnO_2 könnte somit das verbesserte Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ sein.

Ein weiterer wichtiger Teilschritt zur Inkorporation von Sauerstoff in das Wirtsgitter ist der Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Oxid, da Sauerstoff nur als Ion in das Wirtsgitter eingebaut werden kann. Mit Hilfe von PES Untersuchungen bei hohen Drücken an ITO (analoge Untersuchungen zu denen in Abschnitt 7.4.6 auf S. 116ff) konnte beispielsweise gezeigt werden, dass der Einbau von Sauerstoff in das Wirtsgitter umso schneller abläuft, je höher die Fermi-Niveau-Position, also die Ladungsträgerkonzentration, des Materials ist [217]. Dies könnte den Unterschied zwischen dem Relaxationsverhalten von undotiertem SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ erklären. Aufgrund der niedrigeren Ladungsträgerkonzentration des undotierten

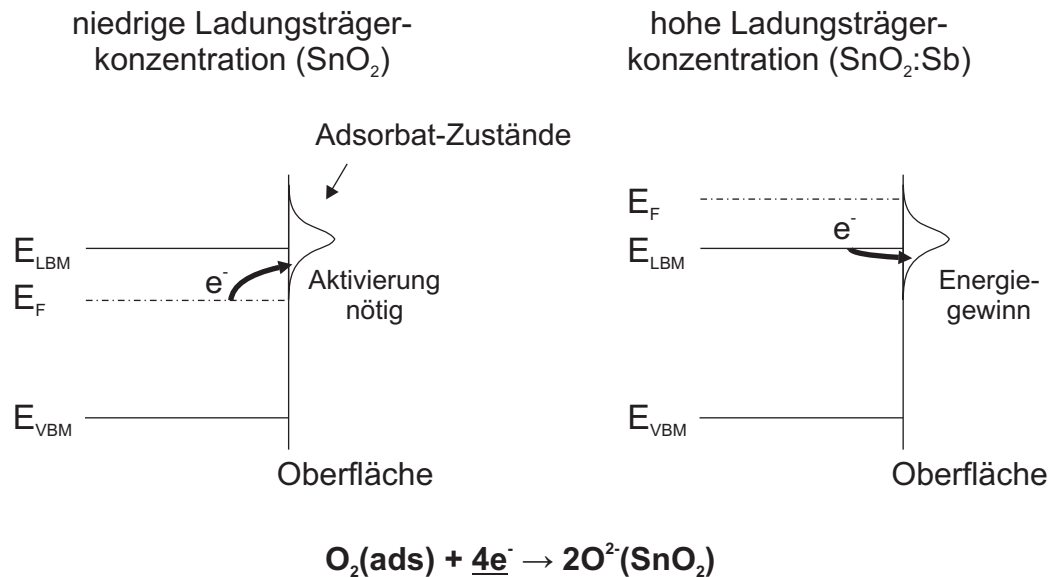


Abbildung 8.10.: Schematischer Ladungstransfer von Oxid zu Adsorbat bei niedriger (links) bzw. hoher (rechts) Ladungsträgerkonzentration. Die Energiebilanz des Ladungstransfers hängt von der Lage der Adsorbat-Zustände und des Fermi-niveaus ab. Die Gleichung gibt die formale Netto-Reaktion für den mehrstufigen dissoziativen Sauerstoffeinbau in SnO_2 an.

Materials könnte die Oberflächenaustauschreaktion durch den eingeschränkten Ladungstransfer zwischen Sauerstoffadsorbat und Oxid gehemmt sein (s. Abbildung 8.10). In $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ hingegen ist die Elektronenkonzentration deutlich höher, was zu einem besseren Ladungstransfer (Energiegewinn) und einer damit möglichen Dissoziation von Sauerstoff führt.

8.4. Oberflächenmodifikation von SnO_2

Wie in Abschnitt 8.3.1 gezeigt, läuft der Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase in undotiertes SnO_2 selbst bei relativ hohen Temperaturen nur stark gehemmt ab. SnO_2 zeigt also unter diesen Bedingungen eine eher inaktive Oberfläche. In kommerziellen Gassensoren auf der Basis von SnO_2 werden daher in der Regel Edelmetalle wie z.B. Pt, Pd, Ru oder Ag als so genannte *Sensitizer* (engl. *to sensitize*, sensibilisieren) zur Verbesserung des Ansprechverhaltens verwendet [6, 39, 193, 264]. Die mechanistische Wirkungsweise der Sensitizer kann hierbei je nach Material unterschiedlich sein. Prinzipiell wird zwischen elektronischer und chemischer Sensibilisierung unterschieden [6, 7, 44, 45]. Gemein ist jedoch beiden Effekten eine Beschleunigung der Reaktion zwischen Oberflächen-Adsorbaten bzw. der Oberfläche selbst und Gasmolekülen.

In Vorversuchen wurde daher die Wirkungsweise einer ~ 2 nm dünnen Pt Schicht⁶ auf das Relaxationsverhalten untersucht, die mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung bei Raumtemperatur auf der SnO_2 Dünnschicht aufgebracht wurde. Bezüglich des Volumen-Relaxationsverhaltens ist hierbei kein positiver Effekt feststellbar. Zwar ist bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen ein Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft zu beobachten, die relativen Änderungen fallen jedoch nur sehr gering aus. Analog zu den Erkenntnissen aus der Literatur betreffend des Sensor-Effekts von nanokristallinen, porösen Pt-sensibilisierten SnO_2 Gassensoren, können diese Änderungen auf einen reinen Oberflächeneffekt zurückgeführt werden [7, 45, 265].⁷ Darüber hinaus wird keine Sättigung der elektrischen Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft mit der Zeit bei konstantem chemischen Potential des Sauerstoffs beobachtet.

Neben den hier vorgestellten Relaxationsexperimenten an undotiertem SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ wurde auch das Relaxationsverhalten von In_2O_3 und ITO untersucht (s. Abschnitt 5.3.2). Diese Ergebnisse liegen jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit und werden daher lediglich vergleichend herangezogen. Interessant ist jedoch, dass In_2O_3 (ITO) ein gut messbares Relaxationsverhalten der Defektstruktur in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs zeigt, obwohl der chemische Diffusionskoeffizient für Sauerstoffdiffusion möglicherweise niedriger ist als bei SnO_2 (s. Abbildung 5.14).

Um die langsam ablaufende Austauschreaktion des undotierten SnO_2 mit dem Sauerstoff der Gasphase zu beschleunigen, wurde eine Oberflächenmodifikation durch Aufbringen einer ~ 1 nm dicken In_2O_3 Schicht mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung nach Herstellung eines 460 nm dicken SnO_2 Films untersucht. Hintergrund dieses Konzepts ist, dass die Oberflächenaustauschreaktion in dieser Situation über In_2O_3 erfolgt, während der nun geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Volumendiffusion von Sauerstoff-Leerstellen in SnO_2 ist. Dadurch sollte die eigentliche Messung der Defektstruktur von undotiertem SnO_2 mittels elektrischer Relaxationsexperimente ermöglicht werden. Der Beitrag der In_2O_3 Schicht auf die elektrischen Eigenschaften sollte hierbei aufgrund der geringen Schichtdicke $d_{\text{In}_2\text{O}_3}$ gegenüber der von SnO_2 (d_{SnO_2}) vernachlässigbar sein.⁸ Ebenso sollte der Durchtritt von Sau-

⁶Sowohl Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie, PES, sowie temperaturabhängige Leitfähigkeitsuntersuchungen sprechen für das Vorliegen einer geschlossenen Pt Schicht nach der Abscheidung. Ab einer Temperatur von $\sim 300^\circ\text{C}$ findet eine deutliche Inselbildung statt.

⁷Aufgrund des relativ geringen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der untersuchten ~ 460 nm dicken SnO_2/Pt Proben wirkt sich eine Änderung der elektronischen Struktur an der Oberfläche nur schwach auf die elektrischen Eigenschaften aus.

⁸Die gesonderten Beiträge der In_2O_3 und SnO_2 Schichten der hergestellten $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe können elektrisch, hier die elektrische Leitfähigkeit σ_{ges} , näherungsweise durch eine Parallel-

erstoffionen durch die sehr dünne In_2O_3 Schicht trotz des niedrigeren chemischen Diffusionskoeffizienten im Verhältnis zu SnO_2 nur schwach zum Relaxationsverhalten der gesamten Probe beitragen.

8.4.1. Aufheizen von $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ in konstantem Sauerstoffdruck

In Abbildung 8.1 ist der zeitliche Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer reinen SnO_2 Dünnschicht (links) und einer SnO_2 Dünnschicht mit $\sim 1\text{ nm}$ In_2O_3 Oberflächenmodifikation ($\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$, rechts) während des Aufheizens bei einem konstanten Sauerstoffdruck von $0,6\text{ Pa}$ dargestellt. Die Leitfähigkeit der reinen SnO_2 Probe zeigt die aus Abschnitt 8.2 bekannte thermische Aktivierung ohne zeitabhängige Veränderungen im betrachteten Temperaturbereich unterhalb von 400°C . Im Vergleich zur Leitfähigkeit der reinen SnO_2 Dünnschicht von $\sim 0,5\text{ S/cm}$ ist die Leitfähigkeit der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe bei Raumtemperatur mit $2,8\text{ S/cm}$ bereits deutlich höher. Ursache hierfür könnte die Reduktion des SnO_2 während der Deposition der In_2O_3 Schicht sein oder die Bildung einer dünnen ITO Schicht aufgrund der Durchmischung von SnO_2 und In_2O_3 mit sehr hoher elektrischer Leitfähigkeit. Für Temperaturen unterhalb von $\sim 200^\circ\text{C}$ zeigt die $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe ebenfalls eine thermische Aktivierung der elektrischen Leitfähigkeit, wenngleich der Effekt vergleichsweise schwach ausfällt. Bei Erreichen von 300°C erfolgt ein deutlicher zeitabhängiger Einbruch der elektrischen Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen mit einer Stättigung bei $\sim 0,05\text{ S/cm}$. Bei einer Temperaturerhöhung auf 400°C vermindert sich die elektrische Leitfähigkeit um eine weitere Größenordnung auf $\sim 8 \cdot 10^{-3}\text{ S/cm}$. Tendenziell zeigt die thermoelektrische Kraft einen der elektrischen Leitfähigkeit äquivalenten Verlauf während des Aufheizens der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe. Daher wird davon ausgegangen, dass die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit rein auf eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen ist. Bei Erreichen der niedrigen Leitfähigkeiten zeigen die Messwerte der thermoelektrischen Kraft (nicht gezeigt) eine starke Streuung, weshalb eine direkte Berechnung der Ladungsträgerkonzentration, und damit eine Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit, nicht möglich ist.

schaltung beschrieben werden:

$$\sigma_{\text{ges}} = \frac{d_{\text{SnO}_2}}{d_{\text{SnO}_2} + d_{\text{In}_2\text{O}_3}} \cdot \sigma_{\text{SnO}_2} + \frac{d_{\text{In}_2\text{O}_3}}{d_{\text{SnO}_2} + d_{\text{In}_2\text{O}_3}} \cdot \sigma_{\text{In}_2\text{O}_3}$$

$$\text{mit: } d_{\text{SnO}_2} \gg d_{\text{In}_2\text{O}_3} \quad \Rightarrow \quad \sigma_{\text{ges}} \approx \sigma_{\text{SnO}_2}$$

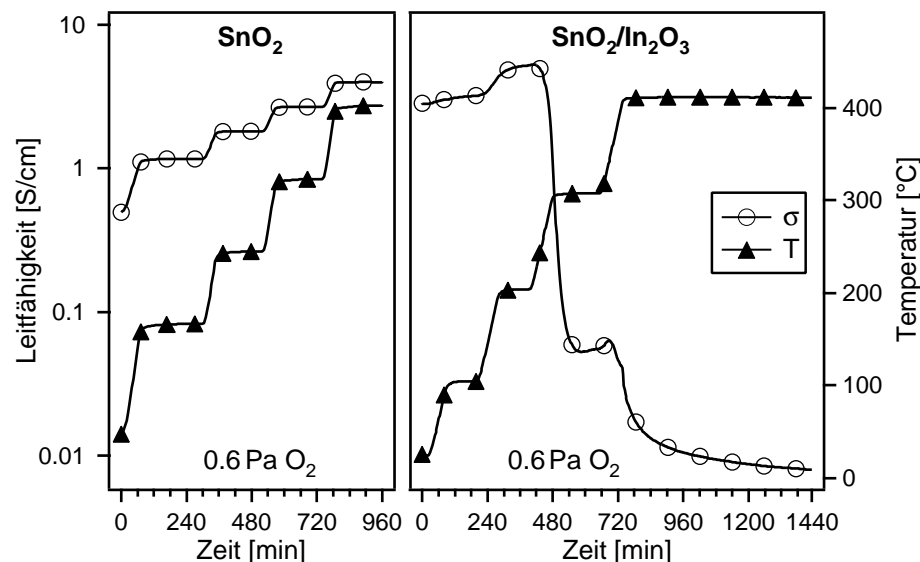


Abbildung 8.11.: Leitfähigkeits- und Temperaturverlauf während des Aufheizens einer reinen SnO_2 (links) und einer SnO_2 Dünnschicht mit In_2O_3 Oberflächenmodifikation (rechts) bei konstantem Sauerstoffdruck von 0,6 Pa.

Zur Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration wird daher die für reines polykristallines SnO_2 ermittelte Ladungsträgerbeweglichkeit von $\mu \approx 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 300°C (s. Abbildung 8.2) benutzt, die auch im Bereich typischer Werte aus der Literatur liegt [1, 73]. Unter Verwendung von Gleichung 2.5 ergibt sich somit eine Ladungsträgerkonzentration der untersuchten $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Schicht von $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Temperatur von 400°C und einem Sauerstoffdruck von 0,6 Pa, was gemäß Gleichung 2.7 einem chemischen Potential des Sauerstoffs in der Gasphase von $\mu_{\text{O}} \approx -1,1 \text{ eV}$ entspricht.

Eine Erklärung für das Verhalten der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe während des Aufheizens in 0,6 Pa Sauerstoff liefert die Präparation durch Magnetron-Kathodenzerstäubung. Als Folge der stark reduzierenden Bedingungen während der Herstellung (vgl. Kapitel 7), liegt bei Raumtemperatur eine hohe „eingefrorene“ Dichte an intrinsischen Defekten ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) in der SnO_2 Schicht vor. Unter dem deutlich höheren Potential des Sauerstoffs während des Temperns ($p_{\text{O}_2} = 0,6 \text{ Pa}$) der Probe findet eine Vernichtung dieser Defekte durch Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase⁹ statt. Die Defektdichte der Probe nähert sich somit dem thermodynamischen Gleichgewicht. In_2O_3 an der Oberfläche der Probe wirkt hierbei als Katalysator für den Einbau von Sauerstoff, der hier bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von $\sim 300^\circ\text{C}$ ablaufen kann.

⁹Entsprechend diffundieren Sauerstoff-Leerstellen aus dem SnO_2 an die Oberfläche.

Eine alternative Ursache für die gemessene geringe elektrische Leitfähigkeit der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Schicht wäre der Einbau von In Akzeptor-Defekten (In'_{Sn}) auf Sn-Plätzen des SnO_2 Wirtsgitters. Diese Möglichkeit soll daher im Folgenden zunächst ausführlich diskutiert werden. Die maximal mögliche Akzeptorkonzentration durch einen vollständigen Einbau des In der 1 nm dicken In_2O_3 Schicht in den 460 nm dicken SnO_2 Film berechnet sich nach:

$$n_{\text{In}} = 2 \cdot n_{\text{In}_2\text{O}_3} = 2 \cdot \frac{a^2 \cdot d_{\text{In}_2\text{O}_3} \cdot \rho_{\text{In}_2\text{O}_3}}{M_{\text{In}_2\text{O}_3}} \quad (8.4)$$

Die Anzahl von Sn Atomen der SnO_2 Schicht ist entsprechend gegeben durch:

$$n_{\text{Sn}} = n_{\text{SnO}_2} = \frac{a^2 \cdot d_{\text{SnO}_2} \cdot \rho_{\text{SnO}_2}}{M_{\text{SnO}_2}} \quad (8.5)$$

Unter Verwendung von Gleichung 8.4 und 8.5 berechnet sich die maximal mögliche In-Akzeptor-Konzentration auf regulären Sn Gitterplätzen $n_{\text{In}'_{\text{Sn}}}^{\text{max}}$ zu:

$$n_{\text{In}'_{\text{Sn}}}^{\text{max}} = \frac{n_{\text{In}}}{n_{\text{Sn}}} \cdot \frac{\rho_{\text{SnO}_2}}{M_{\text{SnO}_2}} \cdot N_{\text{A}} \quad (8.6)$$

mit:

d	: Schichtdicke
ρ	: Dichte
M	: Molmasse
a	: Kantenlänge der quadratischen Probe
N_{A}	: Avogadro-Konstante

Unter Berücksichtigung der Dichten und Molmassen von 6,9 g/cm³ und 150,71 g/mol von SnO_2 bzw. 7,18 g/cm³ und 277,6 g/mol von In_2O_3 [266] ergibt sich für die hergestellte $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe eine maximale Konzentration von In Akzeptoren von $\sim 7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Im Vergleich zu der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration reduzierter SnO_2 Dünnschichten von $\sim 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (s. Abbildung 8.2) ist dieser Wert deutlich höher. Daher könnte der Einbau von In auf Sn Gitterplätzen des SnO_2 durch Interdiffusion während des Temperns stark zur Veränderung der elektrischen Eigenschaften der untersuchten $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Dünnschicht beitragen.

Eine Gegenüberstellung der XP-Übersichtsspektren der hergestellten Probe vor und nach den Relaxationsexperimenten zeigt eine leichte Veränderung des Sn/In Verhältnisses (s. Abbildung 8.12). Der Verlust an In Intensität könnte somit mit der Veränderung der Leitfähigkeit der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe korrelieren. Ein Vergleich der Intensitäten der XP-Übersichtsspektren der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe direkt nach

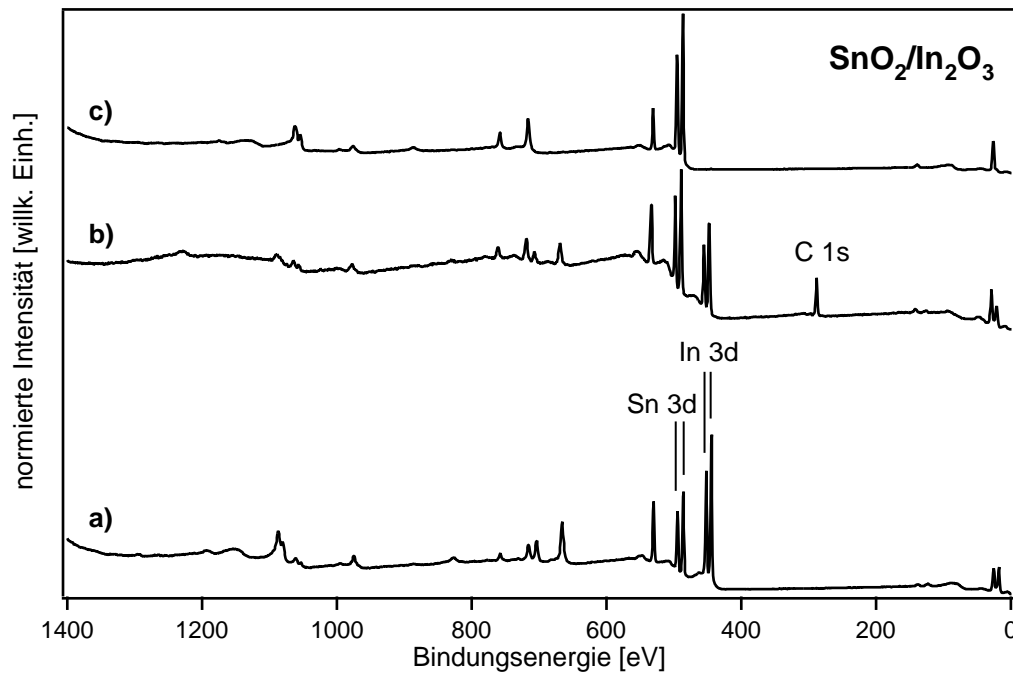


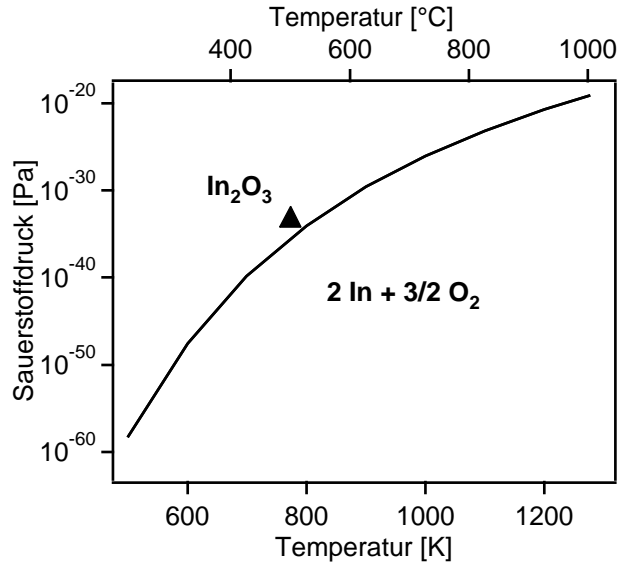
Abbildung 8.12.: Mit monochromatisierter Al $K\alpha$ Strahlung angeregte Photoelektronen-Übersichtsspektren eines 460 nm dicken SnO_2 Films mit 1 nm In_2O_3 Oberflächenschicht direkt nach der Abscheidung bei 400°C (a), nach *ex situ* Relaxations-Experimenten bis 500°C Probertemperatur (b) und nach *in situ* Tempern in der Depositionskammer bei 500°C in 0.5 Pa H_2 (c).

der Deposition und nach den *ex situ* Relaxations-Experimenten ist aufgrund von Oberflächenkontaminationen der *ex situ* Probe durch Kontakt mit Luft erschwert. Daher wurden die Intensitäten der dargestellten Spektren auf die Intensität der Sn $3d_{5/2}$ Emission normiert. Nach den *ex situ* Relaxationsexperimenten ist ein Rückgang des In 3d/Sn 3d Intensitätsverhältnisses zu beobachten. Aufgrund der ähnlichen kinetischen Energien der Photoelektronen beider Niveaus erfolgt eine vergleichbare Dämpfung der Emissionslinien durch die Oberflächenkontamination. Heizen der Probe bei 500°C in 0,5 Pa Wasserstoff-Atmosphäre führt zu einem nahezu vollständigen Verlust des In Signals.

Um zu klären, ob das Verschwinden des In auf Abdampfen oder Eindiffusion zurückgeht, werden im Folgenden einige thermodynamische Betrachtungen angestellt. Die thermische Zersetzung von In_2O_3 , die als mögliche Ursache für die Abnahme der In Konzentration in Frage kommt, erfolgt über die Reaktion:



Abbildung 8.13: Vereinfachtes Richardson-Ellingham-Diagramm für In_2O_3 . Oberhalb der Linie, welche den Gleichgewichts-Sauerstoffdruck der Reaktion aus Gleichung 8.7 in Abhängigkeit von der Temperatur repräsentiert, ist In_2O_3 thermodynamisch stabil, darunter findet die Zersetzung zu In und O_2 statt. Das Dreieck zeigt den Sauerstoffdruck, während des *in situ* Temperns einer $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe an (weitere Erklärung s. Text).



Die molare Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{r,m}$ dieser Reaktion ist gegeben durch:

$$\Delta G_{r,m} = \Delta G_{f,m}^0(\text{In}_2\text{O}_3) + RT \ln \left(\frac{[\text{In}]^2 [\text{O}_2]^{3/2}}{[\text{In}_2\text{O}_3]} \right) \quad (8.8)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt für die molare Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_{r,m}=0$. Weiterhin werden die Aktivität von In und In_2O_3 definitionsgemäß zu Eins gesetzt, während die Aktivität von Sauerstoff näherungsweise durch den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}/p^0 ersetzt wird. Damit ergibt sich für den Gleichgewichts-Sauerstoffdruck für die Reaktion aus Gleichung 8.7 durch Umstellen von Gleichung 8.11:

$$p_{\text{O}_2} = p^0 \cdot \exp \left(-\frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta G_{f,m}^0(\text{In}_2\text{O}_3)}{RT} \right) \quad (8.9)$$

Die molare Freie Standard-Bildungsenthalpie $\Delta G_{f,m}^0(\text{In}_2\text{O}_3)$ von In_2O_3 ist für verschiedene Temperaturen in tabellarischen Nachschlagewerken verfügbar [267]. Abbildung 8.13 zeigt den nach Gleichung 8.9 berechneten Gleichgewichts-Sauerstoffdruck p_{O_2} in Abhängigkeit der Temperatur für die Zersetzungsreaktion von In_2O_3 (Gleichung 8.7). Oberhalb der Linie ist In_2O_3 stabil, während unterhalb eine Zersetzung in In und O_2 stattfindet.

Der niedrigste im Verlauf der elektrischen Relaxationsmessungen verwendete Sauerstoffdruck beträgt 0,6 Pa, während als maximale Probentemperatur 500°C gewählt wurde. Unter diesen Bedingungen wird gemäß Abbildung 8.13 die Zersetzung von In_2O_3 zur Erklärung der Verminderung des In/Sn Verhältnisses ausgeschlossen.

Im Falle des *in situ* Temperns einer SnO₂/In₂O₃ Probe in 0,5 Pa Wasserstoff-Atmosphäre ist ebenfalls eine Abschätzung des Sauerstoffdrucks möglich. Hierzu wird das Gleichgewicht der Reaktion von H₂ und O₂ zu H₂O betrachtet:



Die molare Freie Reaktionsenthalpie dieser Reaktion ist gegeben durch:

$$\Delta G_{r,m} = 2\Delta G_{f,m}^0(\text{H}_2\text{O}) + RT \ln \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} \right) \quad (8.11)$$

Analog zur Vorgehensweise bei der Zersetzungsreaktion von In₂O₃ ergibt dies für den Gleichgewichts-Sauerstoffdruck:

$$p_{\text{O}_2} = p^0 \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2} \exp \left(\frac{2\Delta G_{f,m}(\text{H}_2\text{O})}{RT} \right) \quad (8.12)$$

Durch Kontrolle des Verhältnisses von Wasserstoff- zu Wasserdruck $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ kann somit der Sauerstoff-Druck gezielt eingestellt werden.

Der Wasserdruck in der Depositionskammer während des *in situ* Temperns ist nicht genau bekannt, was die Berechnung des Sauerstoff-Drucks für diese Bedingungen erschwert. Es wird daher angenommen, dass der Basisdruck in der Depositionskammer von $\sim 10^{-5}$ Pa hauptsächlich durch Wasser als Restgas verursacht wird [268]. Unter Berücksichtigung des eingestellten Wasserstoff-Drucks von $p_{\text{H}_2}=0,5$ Pa, der Proben temperatur von $T=500$ °C und der molaren Freien Standardbildungsenthalpie von Wasser $\Delta G_{f,m}^0(\text{H}_2\text{O})=-203,53$ kJ/mol [253] ergibt sich ein Sauerstoffdruck von $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-33}$ Pa. Dieser Wert sollte gerade noch im Stabilitätsbereich von In₂O₃ liegen (s. Abbildung 8.13). Jedoch ist der bei der Berechnung verwendete Wasser-Druck im Restgas der Kammer mit großer Wahrscheinlichkeit etwas überschätzt. Darüber hinaus wird die Temperatur in der Depositionskammer am Probenhalter und nicht auf der Probe direkt gemessen. Der Unterschied zwischen tatsächlicher Proben temperatur und gemessener Temperatur, der aus Kalibrationsmessungen ermittelt wird, kann sich ebenfalls während des Betriebs der Depositionskammer ändern, so dass die Proben temperatur ebenfalls fehlerbehaftet sein kann. Es ist daher durchaus möglich, dass der Stabilitätsbereich des In₂O₃ während des *in situ* Temperns in H₂ Atmosphäre unterschritten wird. Der nahezu vollständige Verlust der In-Signals im XP-Übersichtsspektrum spricht dafür (vgl. Abbildung 8.12).

Die Frage ist nun, ob der Einbau von In auf Sn Plätzen des In₂O₃ Gitters für die Verringerung des In/Sn Verhältnisses nach den Relaxationsexperimenten in Frage

kommt. Berechnungen der Defektbildungsenthalpien von In_{Sn} in SnO_2 von Singh et al. [269] mittels Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass die Bildung dieser Defekte nur für eine hohe Fermi-Niveau-Position und an der Sn-reichen Grenze des Stabilitätsbereiches von SnO_2 , d.h. unter extrem reduzierenden Bedingungen, thermodynamisch möglich ist. Weiterhin ist die Bildung von In_{Sn} nur unterhalb des Stabilitätsbereichs von In_2O_3 möglich, da sonst die Bildung von In_2O_3 als Zweitphase in SnO_2 erfolgt [269]. Unter den während der elektrischen Relaxationsexperimenten herrschenden Bedingungen ist somit ein Einbau von In auf Sn Gitterplätzen aus thermodynamischer Sicht nicht zu erwarten. Prinzipiell wäre dieser Mechanismus jedoch, aufgrund der extrem reduzierenden Bedingungen, für das *in situ* Temper-Experiment der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe in H_2 möglich. Allerdings sollte nach einem anschließenden Heizschritt in Sauerstoffatmosphäre, d.h. im Stabilitätsbereich von In_2O_3 wieder eine Zunahme der Intensität des In zu beobachten sein. Dies wird nicht beobachtet (XP-Übersichtsspektrum nicht gezeigt), so dass auch hier die Bildung von In_{Sn} als unwahrscheinlich erscheint.

Ein vollständiger Verlust von In wurde auch bei einer $\text{SrTiO}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe beobachtet, die in H_2 Atmosphäre geheizt wurde. Bei letzterer kann die Diffusion von Kationen (In) mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden [270].

Zur Veränderung der Ladungsträgerkonzentration des SnO_2 aufgrund der Bildung von In_{Sn} wäre eine Diffusion von In durch die gesamte $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe nötig. Jedoch liegen in der hergestellten SnO_2 Dünnschicht praktisch keine Kationenleerstellen vor (vgl. Kapitel 7). Die Diffusion von Kationen wäre demnach nur über einen Zwischengitter-Mechanismus möglich. Aufgrund der extrem hohen Bildungsenthalpien von In im Zwischengitter von SnO_2 [269] erscheint dieser Mechanismus als nicht wahrscheinlich. Darüber hinaus wird für die $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten, anders als wie z.B. bei ITO [218], keine Segregation von Dotanden an der Oberfläche für hohe chemische Potentiale des Sauerstoffs beobachtet (s. Abbildung 7.12). Dies spricht ebenfalls für eine schlechte Kationen-Beweglichkeit in SnO_2 . Die Bildung von In_{Sn} als Ursache für die beobachtete Verringerung der Ladungsträgerkonzentration der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Dünnschicht ist somit nicht nur thermodynamisch sondern auch kinetisch behindert.

Die wahrscheinlichste Ursache für den Rückgang des In/Sn Verhältnisses nach den Relaxationsmessungen erscheint demnach die Inselbildung von In_2O_3 auf der SnO_2 Dünnschicht. Dies wird durch AFM Untersuchungen der Oberflächentopographie der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Proben unterstützt (s. Abbildung 8.14). In_2O_3 scheint bevorzugt in Tälern zwischen Körnern des SnO_2 aufzuwachsen, was zu einer „Glättung“ der

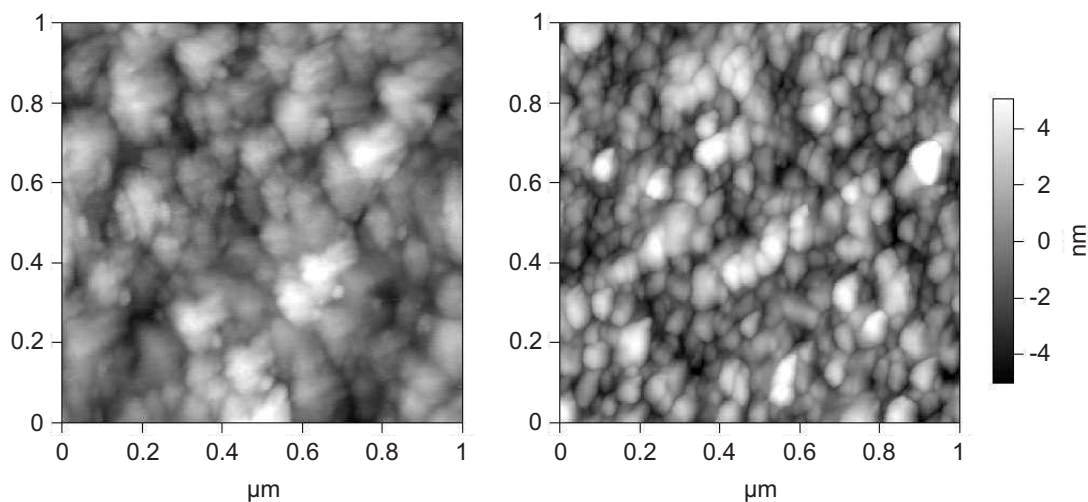
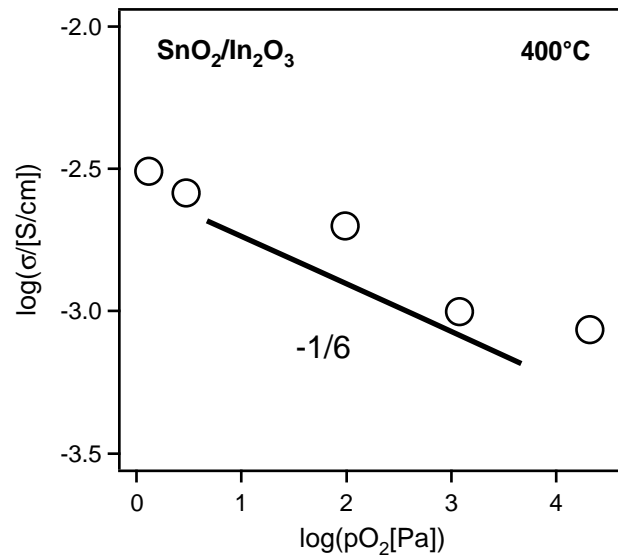


Abbildung 8.14.: AFM Aufnahmen der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe direkt nach der Herstellung (links) und nach Relaxation bei verschiedenen Sauerstoffdrücken bei 400°C (rechts). Der Höhen-Kontrast ist für beide Bilder gleich gewählt.

Oberfläche führt. Während des Temperns findet eine Inselbildung (Agglomeration) von In_2O_3 auf der SnO_2 Oberfläche statt, die mit einer deutlichen Änderung der Topographie verbunden ist. Gleichzeitig wird ein leichter Anstieg der mittleren quadratischen Rauigkeit von $\sim 1,6\text{ nm}$ auf $\sim 2\text{ nm}$ beobachtet. Aufgrund der lateralen Integration der XPS ist die Inselbildung von In_2O_3 mit einer relativen Zunahme der Intensität der Sn Emissionen gegenüber denen des In verbunden.

Nach der Bewertung der verschiedenen möglichen Mechanismen zur Erklärung der Änderung des mit XPS beobachteten In/Sn Verhältnisses wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die beobachteten Veränderungen der elektrischen Eigenschaften der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Schicht während des Aufheizens (s. Abbildung 8.11) auf einer Relaxation der intrinsischen Defektstruktur, d.h. der Sauerstoffleerstellen-Konzentration in SnO_2 , entsprechend des durch die Gasphase vorgegebenen chemischen Potentials des Sauerstoffs beruhen. In_2O_3 hat in diesem Zusammenhang lediglich die Funktion, den Sauerstoffaustausch zwischen Oxid-Probe und Gasatmosphäre zu beschleunigen, dient sozusagen als „Türöffner“ zum Zugang zur Gleichgewichts-Defektstruktur des undotierten SnO_2 über elektrische Relaxationsmessungen. Untersuchungen mit Hilfe der Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (SIMS) könnten detaillierte Erkenntnisse zur In Diffusion liefern.

Abbildung 8.15: Brouwer-Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit einer 460 nm dicken SnO_2 Dünnschicht mit 1 nm dicken In_2O_3 Oberflächenmodifikation bei 400 °C. Die Gerade zeigt die nach dem Sauerstoff-Leerstellen-Modell zu erwartende Steigung von $-1/6$ an.



8.4.2. Relaxation von $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$

Thermodynamik

In Abbildung 8.15 sind die gemessenen stationären elektrischen Leitfähigkeiten der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck in der Messzelle doppellogarithmisch aufgetragen. Zum Vergleich ist eine Gerade mit einer Steigung von $-1/6$ dargestellt, welche die Druckabhängigkeit der elektrischen Ladungsträgerkonzentration gemäß des Sauerstoffleerstellen-Mechanismus (vgl. Gleichung 4.3 auf S.37) repräsentiert.

Der Verlauf der Datenpunkte zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage. Die leichte Abweichung von der idealen Steigung von $-1/6$ lässt sich möglicherweise durch den hohen Probenwiderstand erklären, was die Verwendung sehr niedriger Ströme während der Messung der elektrischen Leitfähigkeit nötig machte. Dies kann zu Ungenauigkeiten, besonders für die niedrigen elektrischen Leitfähigkeiten bei hohen Sauerstoffdrücken, führen. Weiterhin war die Messung der thermoelektrischen Kraft der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe, möglicherweise durch thermische Kontaktprobleme bedingt, nicht möglich, so dass keine gesonderte Aussage über die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit an dieser Stelle möglich ist.

Anhand der vorliegenden Messungen und Berichte in der Literatur [74, 75, 77] scheint es als gerechtfertigt, die Erzeugung/Vernichtung von Sauerstoffleerstellen

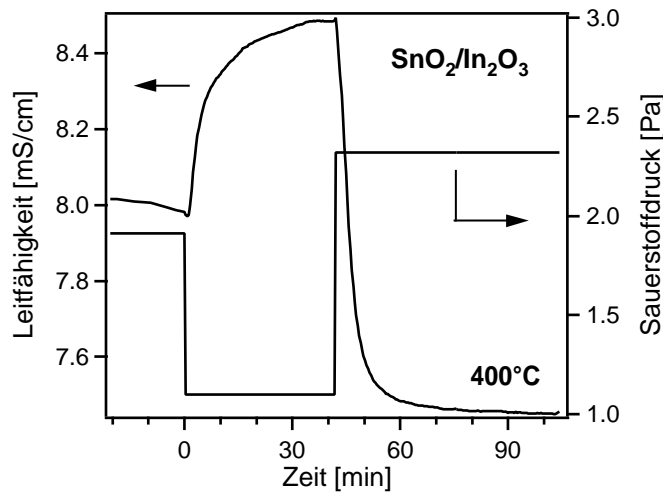


Abbildung 8.16: Transientes Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit einer 460 nm dicken SnO_2 Dünnschicht mit 1 nm In_2O_3 Oberflächenschicht nach Änderung des Sauerstoffdrucks bei 400°C.

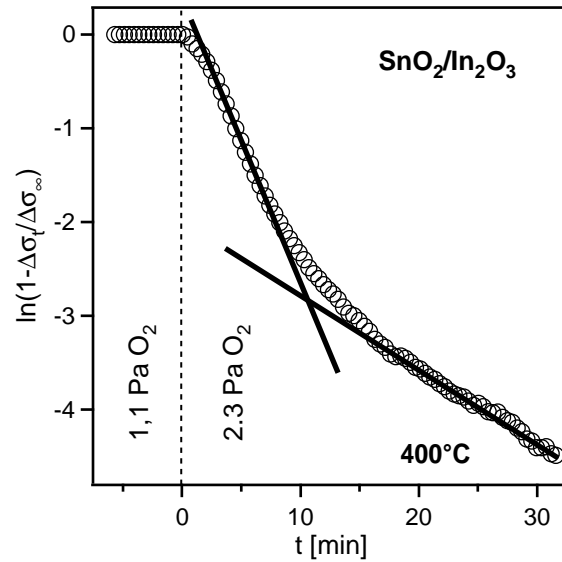
als den die elektronische Defektstruktur dominierenden Mechanismus in undotiertem SnO_2 , zumindest im untersuchten Spektrum des chemischen Potentials des Sauerstoffs, zu benennen. Eine Aussage über die Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration in undotiertem SnO_2 in Abhängigkeit des chemischen Potentials des Sauerstoffs ist aufgrund der Unkenntnis der Ladungsträgerbeweglichkeit der polykristallinen SnO_2 Schichten aber zu ungenau.

Kinetik

Analog zur Untersuchung des elektrischen Relaxationsverhaltens der undotierten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten wurde der Sauerstoffdruck bei konstanter Temperatur variiert. Abbildung 8.16 zeigt die typische Reaktion der elektrischen Leitfähigkeit eines 460 nm dicken SnO_2 Films mit 1 nm In_2O_3 Oberflächenschicht nach Änderung des Sauerstoffdrucks bei 400°C. Sowohl für eine Erhöhung als auch Erniedrigung des Sauerstoffdrucks erfolgt eine entsprechende Ab- bzw. Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit anschließender Sättigung.

In Abbildung 8.17 ist die nach Price [170] übliche Darstellung der normierten elektrischen Leitfähigkeitsänderung über der Zeit nach Erhöhung des Sauerstoffdrucks von 1,1 Pa auf 2,3 Pa dargestellt. Der Verlauf der Datenpunkte weist zwei lineare Bereiche mit unterschiedlicher Steigung auf. Eine ähnliche Beobachtung wurde für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ gemacht (vgl. Abbildung 8.9), wenngleich dort der Anteil des ersten Abfalls kleiner ausfällt. Sowohl für die $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ als auch $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Probe erfolgt der erste, schnelle Relaxationsprozess auf der gleichen Zeitskala, d.h. innerhalb der ersten fünf Minuten nach Änderung des Sauerstoffdrucks. Hierbei ist anzumer-

Abbildung 8.17: Natürlicher Logarithmus der normierten Leitfähigkeitsänderung $1 - \Delta\sigma_t/\Delta\sigma_\infty$ gegen Relaxationszeit t eines 460 nm dicken SnO_2 Films mit 1 nm In_2O_3 Oberflächenschicht bei 400 °C. Zum Zeitpunkt $t=0$ erfolgt die Erhöhung des Sauerstoffdruckes von 1,1 Pa auf 2,3 Pa. Die Geraden entsprechen den jeweiligen Regressionen der beiden linearen Bereiche der dargestellten Datenpunkte.



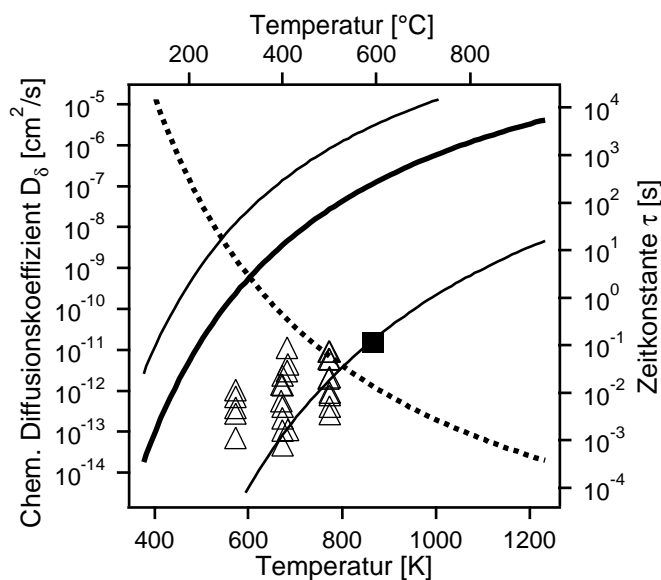
ken, dass die Relaxation der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht bei 600 °C erfolgte, während für $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ eine Temperatur von 400 °C verwendet wurde.

Die Ursache für die beiden unterschiedlichen Steigungen ist unklar. Für den ersten Relaxationsschritt kommt möglicherweise ein schnell ablaufender Oberflächenprozess, wie die Adsorption von Sauerstoff an der In_2O_3 Oberfläche, in Frage [6, 7, 45, 52, 57, 265]. Allerdings fällt der Anteil des ersten Prozesses an der gesamten Änderung der Leitfähigkeit für einen reinen Oberflächen-Effekt zu groß aus. Ein weiterer Beitrag kann durch den Austausch des Gases in der Messzelle, d.h. der Zeit zum Einstellen eines konstanten Sauerstoffdrucks, verursacht werden. Die Transiente der elektrischen Leitfähigkeit spiegelt daher wahrscheinlich zum Teil die zeitliche Auflösung des verwendeten Messaufbaus wieder. Wenngleich Relaxationsmessungen unter Verwendung eines Sensor-Aufbaus mit optimiertem Volumen und schnellerem Gasaustausch ebenfalls zwei verschiedene Relaxationsprozesse mit ähnlichen Zeitkonstanten aufweisen, kann hier der Beitrag des Gasaustausches in der Messzelle nicht ausgeschlossen werden.

Um eine Vergleichbarkeit zur gewährleisten, wird analog zum Vorgehen von Kamp et al. [52, 57] die Steigung des zweiten Relaxationsschrittes aus Abbildung 8.17 für die Berechnung des chemischen Diffusionskoeffizienten der Sauerstoffdiffusion¹⁰ in SnO_2 verwendet.

Abbildung 8.18 zeigt die aus elektrischen Relaxationsmessungen an verschiede-

¹⁰Streng genommen entspricht die chemische Diffusion hier dem Transport von Sauerstoff-Leerstellen, gemäß des Defektmodells von SnO_2 . Gemeint ist lediglich, dass die chemische Diffusion in SnO_2 auf dem Sauerstoff-Untergitter stattfindet.

**Abbildung 8.18:**

Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten D_δ (durchgezogene Linie) mit Fehlerangabe (dünne Linien) und der mittleren Relaxationszeit τ (gepunktete Linie) für Volumendiffusion von Sauerstoff-Leerstellen in SnO_2 nach Kamp et al. [52, 57]. Die Symbole geben die mittels Leitfähigkeits-Relaxation bestimmten chemischen Diffusionskoeffizienten von SnO_2 (Dreiecke) und $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (Quadrat) an.

nen $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Proben ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten in SnO_2 in Abhängigkeit der Probertemperatur, sowie den bei 600°C ermittelten Diffusionskoeffizienten der $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Dünnschicht (s. Abschnitt 8.3.2). Zum Vergleich ist der von Kamp et al. [57] mittels elektrischer Relaxation bei hohen Temperaturen ($>700^\circ\text{C}$) an einkristallinem SnO_2 bestimmte Verlauf des chemischen Diffusionskoeffizienten dargestellt. Die temperaturabhängige Zeitkonstante τ nach Gleichung 5.30 ist ebenfalls in Abbildung 8.18 enthalten. Als kritische Diffusionslänge wurde hierbei eine mittlere Schichtdicke von 400 nm berücksichtigt.

Die ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten liegen im Vergleich zu den von Kamp et al. [57] extrapolierten Werten deutlich niedriger. Verglichen mit den extrapolierten Daten von Kamp et al. läuft die elektrische Relaxation der oberflächenmodifizierten undotierten SnO_2 Schichten also zu langsam ab. Für diesen Sachverhalt kommen verschiedene Ursachen in Frage: Zum Einen könnte weiterhin der Sauerstoffaustausch zwischen Probe und Atmosphäre limitierend wirken. Die Oberflächenmodifikation durch In_2O_3 beschleunigt zwar die Austauschreaktion, so dass die Relaxation der Defektstruktur des undotierten SnO_2 in der gegebenen Messzeit ins thermodynamische Gleichgewicht läuft (s. Abbildung 8.15), jedoch läuft die Volumenrelaxation durch chemische Diffusion immer noch vergleichsweise zu schnell ab.

Als weiterer geschwindigkeitsbestimmender Faktor könnte der Durchtritt von Sauerstoffionen an der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Grenzfläche wirken. In diesem Fall würde die Grenzfläche als Sperrschicht wirken. Ein denkbares Modell hierfür wäre die Wirkung des elektrischen Feldes einer Raumladungszone an der Grenzfläche, das dem

Transport von geladenen Defekten entgegenwirkt.

Die bisher angeführten Erklärungsmodelle gehen davon aus, dass im vorliegenden Experiment keine „freie“, rein diffusionskontrollierte Relaxation der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Schicht stattfinden kann. Möglicherweise ist aber auch die Extrapolation der chemischen Diffusionskoeffizienten mit den von Kamp et al. [57] bestimmten Parametern auf die in der vorliegenden Arbeit verwendeten deutlich niedrigeren Temperaturen zu ungenau. So geben Kamp et al. in einer späteren Arbeit [52] einen relativ großen Fehler für den von ihnen bestimmten temperaturabhängigen Verlauf des chemischen Diffusionskoeffizienten an (s. Abbildung 8.18). Eine breite Streuung wird auch in den Datenpunkten dieser Arbeit beobachtet. Aufgrund der Unsicherheit der Literaturwerte und der in dieser Arbeit gemessenen chemischen Diffusionskonstanten sind die Vergleichbarkeit und verlässliche Schlüsse daraus fragwürdig, wenn gleich die ermittelten Diffusionskonstanten zugegebenermaßen im unteren Fehlerbereich des von Kamp et al. [52] vorgeschlagenen Verlaufs liegen.

Die Konzentrationsprofile der beiden möglichen Szenarien, d.h. Kontrolle der Relaxations-Kinetik durch Diffusion (Volumen-Kontrolle) bzw. durch eine Oberflächen-Austausch-Reaktion, sind in Abbildung 8.19 dargestellt. In der Realität können auch Überlagerungen beider Prozesse mit entsprechenden Konzentrationsprofilen auftreten [19].

Zur Klärung der Zusammenhänge zwischen Defektstruktur und Diffusionsverhalten von SnO_2 werden zur Zeit der Anfertigung dieser Arbeit theoretische Untersuchungen im Fachgebiet Materialmodellierung des Fachbereichs Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Darüber hinaus könnte anhand von Sauerstoff-Tracer-Diffusions-Experimenten durch Anpassung der Konzentrations-Tiefen-Profile eine Separation zwischen Oberflächen- und Diffusions-kontrollierten Prozessen erfolgen [19]. Eine abschließende Aussage zur Kinetik der Relaxation von undotiertem SnO_2 ist mit Hilfe der vorliegenden Daten nicht möglich.

8.5. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden die elektrischen Eigenschaften dünner SnO_2 Schichten bei erhöhten Temperaturen in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks behandelt. Als volumenempfindliche Methoden wurde hierbei die Relaxation der elektrischen

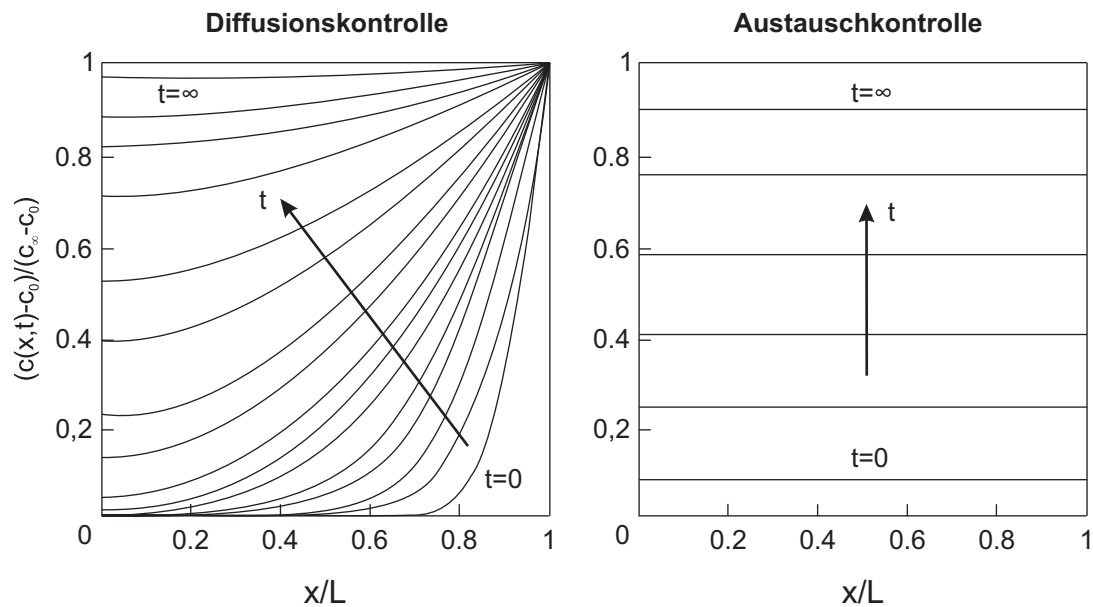


Abbildung 8.19.: Zeitliche Änderung der Konzentrations-Tiefen-Profile einer dünnen Schicht im Falle der reinen Diffusionskontrolle bzw. der reinen Beschränkung durch einen Oberflächenprozess (Austausch-Reaktion) nach Crank [171] und Maier [19]. An der Grenzfläche zwischen Gasphase (bzw. Diffusionsquelle) und Schicht ($x=1$) wird die Konzentration c_∞ konstant vorgehalten.

Leitfähigkeit sowie der thermoelektrischen Kraft eingesetzt. Hierdurch ist eine Aussage, wenngleich mit Einschränkungen, über die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der untersuchten Proben möglich.

Am Beispiel einer undotierten SnO_2 Dünnschicht kann die thermische Aktivierung der Ladungsträgerbeweglichkeit für Temperaturen unterhalb $\sim 300^\circ\text{C}$ gezeigt werden. Bei höheren Temperaturen spielen zusätzlich transiente Prozesse eine Rolle. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit lässt sich gut durch das Modell von Seto [161] unter Berücksichtigung von intergranularen Barrieren in polykristallinem SnO_2 beschreiben. Eine ähnliche Beobachtung wird auch für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ getroffen. Hier ist die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit gemäß der höheren Ladungsträgerkonzentration und des damit verbundenen geringeren Einflusses intergranularer Barrieren jedoch weniger stark ausgeprägt [1, 161, 162].

Aufgrund der stark reduzierenden Bedingungen bei der Herstellung der SnO_2 Schicht mit reinem Ar im Prozessgas ($\mu(\text{O}) < -2,1\text{ eV}$), weist diese Probe eine hohe Sauerstoff-Leerstellenkonzentration und somit eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf (s. Abbildung 8.20). Entsprechend des deutlich höheren Sauerstoffdrucks (chemischen Potentials des Sauerstoffs) während der elektrischen Messungen bei erhöhter Temperatur sollte eine Relaxation der Defektstruktur, also eine Vernichtung von Sauerstoffleerstellen, bei ausreichender thermischer Aktivierung der che-

mischen Diffusion auftreten. Selbst bei einer Temperatur von 600°C , bei der die Equilibrierung der Probe innerhalb weniger Sekunden erfolgen sollte [52, 57, 254], ist bei den elektrischen Relaxationsmessungen bei Normaldruck jedoch praktisch kein Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die Defektkonzentration zu beobachten. Als Ursache für die extrem gehemmt ablaufende Relaxation der Defektstruktur wird eine langsame Austauschreaktion zwischen Sauerstoff der Gasphase und der SnO_2 Schicht an der Oberfläche ausgemacht (s. Abbildung 8.20). Die Kinetik der Relaxation wird in diesem Fall also durch die Austauschreaktion und nicht durch die Diffusion von Sauerstoffleerstellen in SnO_2 bestimmt. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in der gegebenen Messzeit ist nicht möglich. Die Probe zeigt eine nahezu unverändert hohe Defektdichte, gemäß den Bedingungen während der Herstellung.

Demgegenüber wird bei den *in situ* Leitfähigkeits-Messungen in der Vakuumkammer eine deutliche Relaxation der undotierten SnO_2 Schicht beobachtet. Das unterschiedliche Relaxationsverhalten des undotierten SnO_2 während der Messungen bei Normaldruck und bei niedrigen Drücken in der Vakuumkammer legen den Schluss nahe, dass der Sauerstoffeinbau stark vom absoluten Sauerstoffdruck, d.h. der Oberflächenterminierung des SnO_2 (vgl. hierzu auch Abbildung 7.22), abhängig ist. Allerdings ist bei den Relaxationsmessungen in der Vakuumkammer ebenfalls keine systematische Sauerstoffdruckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu erkennen, obwohl eine Sättigung des zeitlichen Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit bei konstantem Sauerstoffdruck beobachtet wird. Die Diskrepanz zu den Relaxationsexperimenten an reinem undotierten SnO_2 unter Verwendung von Hochruck-PES (Kapitel 7) wird im Zusammenhang in Kapitel 9 diskutiert.

Durch Aufbringen einer ~ 1 nm dünnen In_2O_3 Schicht wurde eine Oberflächenmodifikation von SnO_2 vorgenommen. Die Probe zeigt, wie die reine SnO_2 Schicht, entsprechend der stark reduzierenden Bedingungen während der Herstellung mit reinem Ar als Prozessgas eine hohe intrinsische Defektdichte (hohe elektrische Leitfähigkeit). Während des Aufheizens in 0,6 Pa ist ein drastischer Einbruch der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten (s. Abbildung 8.11). Dies wird auf die Vernichtung von Sauerstoffleerstellen aufgrund des wesentlich höheren chemischen Potentials des Sauerstoffs während des Relaxationsexperiments gegenüber der Herstellung zurückgeführt (s. Abbildung 8.20). Die Oberflächenmodifikation mit In_2O_3 ermöglicht die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Defektstruktur der SnO_2 Schicht, gemäß des vorgegebenen Sauerstoffdrucks in der Messzelle, bereits bei Temperaturen oberhalb von $\sim 300^\circ\text{C}$. So zeigt das Brouwer-Diagramm

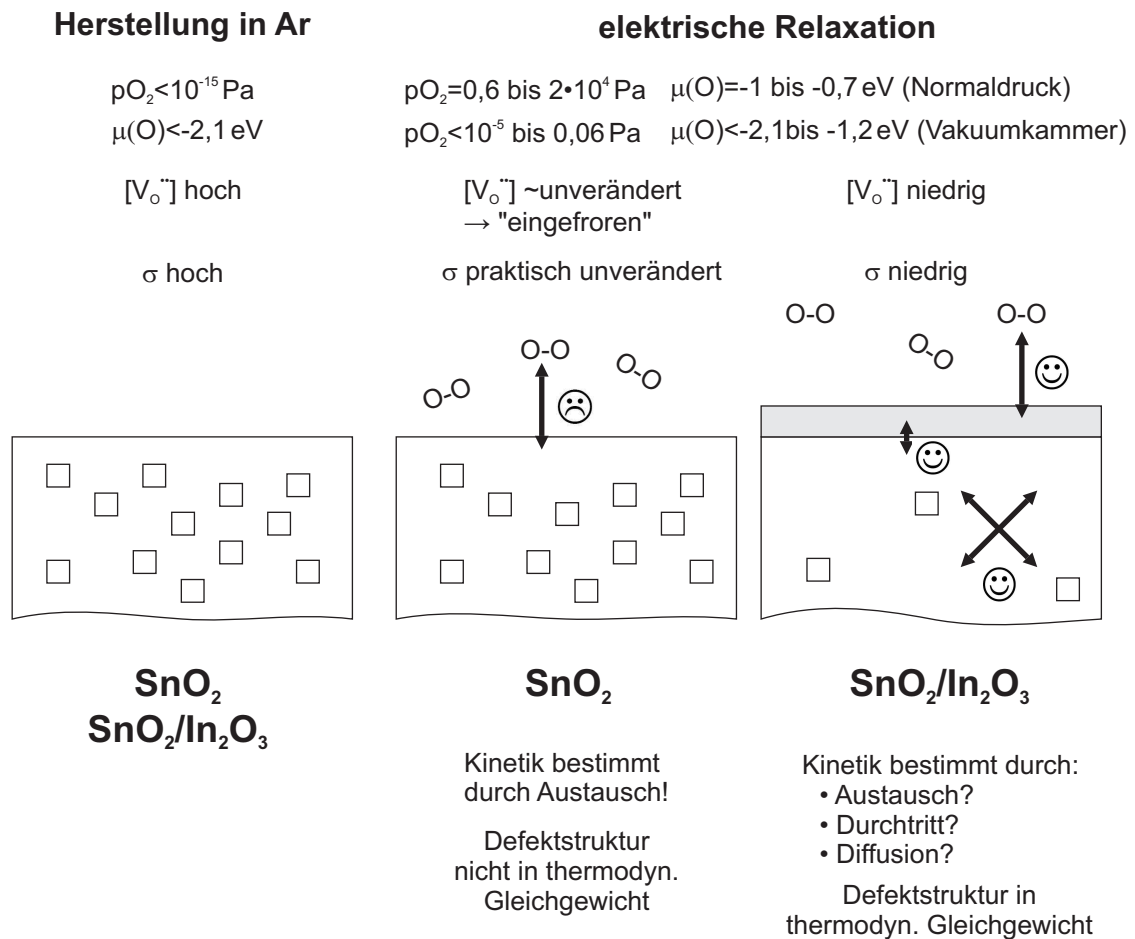


Abbildung 8.20.: Schematische Darstellung der Defektstruktur von SnO₂ bzw. SnO₂/In₂O₃ nach der Herstellung durch Magnetron-Kathodenzerstäubung mit Ar und nach Relaxation bei 400 °C. Die Quadrate deuten Sauerstoff-Leerstellen an. Die Teilprozesse des Sauerstoffeinbaus werden durch die Pfeile symbolisiert, wie schnell die jeweiligen Prozesse ablaufen können durch die „Smileys“. Weitere Erklärung s. Text.

der SnO₂/In₂O₃ Probe (s. Abbildung 8.15) eine dem Sauerstoff-Leerstellen-Mechanismus entsprechende Steigung von -1/6 (s. Abbildung 8.15). In₂O₃ dient sozusagen als „Türöffner“ zur Gleichgewichtseinstellung der Defektstruktur des SnO₂. Als Ursache für den beschleunigten Sauerstoffaustausch wird die bei kathodenzerstäubten In₂O₃ Filmen generell beobachtete metallische Terminierung vermutet [271]. In diesem Punkt unterscheidet sich In₂O₃ deutlich von SnO₂. Für letzteres ist die Zusammensetzung der Oberfläche stark von den Präparationsbedingungen abhängig und nur unter sehr sauerstoffarmen Bedingungen überwiegend metallisch (vgl. Kapitel 7 und [33, 87, 89, 90, 193]). Der genaue Mechanismus für den begünstigten Sauerstoffaustausch an In₂O₃ (ITO) Oberflächen ist jedoch nicht bekannt und wird gegenwärtig im Teilprojekt D 3 des Sonderforschungsbereich (SFB) 595 an der Technischen Universität Darmstadt untersucht.

Aus dem Relaxationsverhalten der elektrischen Leitfähigkeit der oberflächenmodifizierten undotierten SnO_2 Probe wurde der chemische Diffusionskoeffizient für Sauerstoff, d.h. Sauerstoff-Leerstellen, in SnO_2 mit der von Price und Wagner [170] vorgeschlagenen Methode bestimmt (s. Abbildung 8.17). Verglichen mit dem von Kamp et al. [57] bei hohen Temperaturen ($> 700^\circ\text{C}$) ermittelten temperaturabhängigen Verlauf liegen die in dieser Arbeit gefundenen chemischen Diffusionskoeffizienten bei niedrigeren Werten (s. Abbildung 8.18). Entsprechend der Arbeit von Kamp et al. [57] sollten die untersuchten Proben, im Falle einer reinen Diffusionsbeschränkung der Einstellung des thermodynamischen Defekt-Gleichgewichts (schneller Sauerstoff-Austausch zwischen Gasphase und Oxid-Oberfläche), bei einer Temperatur von 400°C innerhalb von weniger als einer Sekunde vollständig relaxieren.

Für das Auftreten der deutlich langsameren beobachteten Relaxation kommen mehrere Ursachen in Betracht (s. Abbildung 8.20). Zum einen könnte die Austauschreaktion zwischen der Gasphase und In_2O_3 gegenüber der reinen SnO_2 Oberfläche zwar beschleunigt ablaufen, jedoch immer noch langsamer als der Volumentransport von Sauerstoff in SnO_2 . In diesem Fall wäre die Kinetik der Einstellung des Defektgleichgewichts nach wie vor durch den Sauerstoffaustausch mit der Gasatmosphäre limitiert. Zum anderen könnte der Durchtritt von Sauerstoff durch die $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Grenzschicht limitierend wirken. Das elektrische Feld einer Raumladungssone an der Grenzfläche beispielsweise könnte den Durchtritt von Sauerstoffionen verlangsamen. In den beiden letzt genannten Szenarien wäre die Bestimmung des chemischen Diffusionskoeffizienten mit der gewählten Methode nicht möglich und die erhaltenen Werte somit nicht korrekt.

Möglicherweise sind die gemessenen Diffusionskoeffizienten aber auch korrekt und die elektrische Relaxation der vorliegenden Probe verläuft diffusionskontrolliert. Eine Erklärung für die Abweichung zu Werten aus der Literatur wäre eine nicht hinreichend genaue Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten von SnO_2 durch Kamp et al. [57]. So geben diese in einer zweiten, folgenden Veröffentlichung [52] einen relativ großen Fehlerbereich des von ihnen bei hohen Temperaturen ($T > 700^\circ\text{C}$) bestimmten Verlaufs an (vgl. Abbildung 8.18). Aufgrund des Fehlens von Vergleichswerten des chemischen Diffusionskoeffizienten von SnO_2 bei niedrigen Temperaturen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, ist eine definitive Aussage über den die Relaxations-Kinetik dominierenden Effekt an dieser Stelle nicht möglich.

Im Falle von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ werden bezüglich der Relaxations-Kinetik ähnliche Beob-

achtungen wie für $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ getroffen. Die Beschleunigung der Austauschreaktion gegenüber reinem SnO_2 könnte hier auf die katalytische Aktivität des Sb oder die höhere Ladungsträgerkonzentration des $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ zurückgehen. Ähnlich wie bei $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ ist auch hier unklar, ob die Einstellung des Defektgleichgewichts durch den Oberflächen-Austausch von Sauerstoff oder die Diffusion im Volumen kontrolliert wird (vgl. Abbildung 8.20). Jedoch zeigt $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ im Vergleich zu $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ eine grundverschiedene Defekt-Struktur, die sich in der äußerst schwachen Sauerstoffdruck-Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration äußert (s. Abbildung 8.7). Anders als für z.B. ITO [26, 207] oder $\text{ZnO}:\text{Al}$ [25, 131] wird praktisch kein Einfluss von kompensierenden intrinsischen Defekten („Killer-Defekten“), wie z.B. interstitieller Sauerstoff oder Zinn-Leerstellen, beobachtet. Die Ursache für das Auftreten der kleinen Steigung in den Brouwer-Darstellungen der Leitfähigkeit und der thermoelektrischen Kraft ist unklar. Wenngleich auch eher unwahrscheinlich, ist dies möglicherweise auch durch einen Oberflächen- bzw. Grenzflächeneffekt des polykristallinen $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ zu erklären. Dies würde wiederum bedeuten, dass die Bestimmung eines chemischen Diffusionskoeffizienten für die untersuchten $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Proben nicht sinnvoll wäre.

Eine Unterscheidung zwischen Austausch- und Diffusions-Begrenzung wäre beispielsweise durch die Analyse von SIMS (engl. *secondary ion mass spectrometry*) Tiefenprofilen unter Verwendung von Sauerstoff-Tracern möglich (vgl. Abbildung 8.19). Auch eine Variation der Schichtdicke könnte einen Aufschluss über den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt liefern. Ein möglicher Einfluss der Oberflächen-Orientierung könnte anhand epitaktischer Schichten untersucht werden. Ebenso wäre eine breitere Variation des Sauerstoffdrucks und eine saubere Trennung von Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit wünschenswert. Nicht zuletzt auf Grundlage der in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen befindet sich daher zur Zeit eine Apparatur zur Hall-Effekt-Messung bei definierten Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken, unter Verwendung einer Gas-Titrations-Zelle, im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TUD im Aufbau.

9. Oberflächen- und Volumeneigenschaften von SnO_2

In diesem Kapitel sollen die elektrischen und elektronischen Veränderungen der mit verschiedenen Methoden untersuchten SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten im Zusammenhang diskutiert und so eine Verknüpfung von Oberflächen- und Volumeneigenschaften ausgearbeitet werden. Hierbei wird zunächst auf die unterschiedlichen Ergebnisse der oberflächenempfindlichen Hochdruck-PES und volumenempfindlichen Leitfähigkeitsmessungen an undotierten SnO_2 Schichten eingegangen. Anschließend wird das unterschiedliche elektrische Relaxationsverhalten von oxidiertem und reduziertem SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, sowie mit In_2O_3 beschichtetem SnO_2 diskutiert. Von besonderer Bedeutung sind hierbei das chemische Potential des Sauerstoffs, sprich der Oxidationsgrad (Terminierung) der SnO_2 Oberflächen, sowie die Fermi-niveau-Position.

9.1. Bandverbiegung oder Flachbandfall?

In Kapitel 7 wird mit oberflächenempfindlicher Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie (Hochdruck-PES) eine Verschiebung des Fermi-niveaus von $\Delta E_F \approx 0,45 \text{ eV}$ für undotiertes SnO_2 nach Änderung des Sauerstoffdrucks bei 400°C festgestellt (s. Abbildung 7.17). Diese Verschiebung sollte mit einer deutlichen Änderung der Ladungsträgerkonzentration, und damit der Leitfähigkeit, über mehrere Größenordnungen einher gehen (vgl. Abbildung 7.24). Im Gegensatz hierzu wird anhand von volumenempfindlichen elektrischen Leitfähigkeits- und thermoelektrischen Relaxationsexperimenten in Kapitel 8 bei Normaldruck praktisch kein Einfluss des Sauerstoffdrucks auf die Ladungsträgerkonzentration von undotierten SnO_2 Schichten beobachtet (s. Abbildung 8.3). Elektrische Relaxationsmessungen in der Vakuumkammer bei vergleichbaren Sauerstoffdrücken wie bei den Hochdruck-PES Experimenten zeigen demgegenüber eine deutliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nach Variation des Sauerstoffdrucks (s. Abbildung 8.4). Verglichen mit den bei der Hochdruck-PES beobachteten großen Verschiebungen des Fermi-niveaus fallen

die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit jedoch viel zu niedrig aus. Darüber hinaus ist keine systematische Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck feststellbar. So wird für einen Sauerstoffdruck von 0,06 Pa sogar eine höhere stationäre Leitfähigkeit beobachtet als bei 10^{-4} Pa O_2 . Offenbar ist weder bei den elektrischen Messungen bei Normaldruck noch in der Vakuumkammer die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Volumen-Defektkonzentration gemäß des vorgegebenen Sauerstoffdrucks möglich. Das stark gehemmte Relaxationsverhalten der Volumen-Defektstruktur wird hierbei auf die kinetische Hemmung durch den extrem langsam ablaufenden Sauerstoffaustausch zwischen Gasphase und SnO_2 zurückgeführt. Diese Argumentation legt außerdem den Schluss nahe, dass die bei der Hochdruck-PES beobachteten Ferminiveau-Verschiebungen an der SnO_2 Oberfläche nicht, oder nur zum Teil, mit einer Verschiebung im Volumen korrelieren. Die Ferminiveau-Verschiebungen an der Oberfläche könnten durch eine Adsorbat-induzierte Bandverbiegung zustande kommen, wie sie üblicherweise zur Erklärung des Sensor-Effekts von SnO_2 angeführt wird [6, 39]. In diesem Fall wird die Zeitabhängigkeit der Ferminiveau-Verschiebung bei konstantem Sauerstoffdruck durch eine sich zeitlich ändernde Oberflächenbedeckung θ (Zahl von Adsorbaten N_{Ads} pro verfügbare Oberflächenplätze N_{OF}) verursacht. Die Kinetik dieses Prozesses wäre durch die Rate der Adsorption/Desorption von Sauerstoff-Adsorbaten kontrolliert. Die Volumen-Defektkonzentration würde sich in diesem Fall nur wenig verschieben, d.h. die Volumen-Ferminiveau-Position bliebe in etwa konstant. In Abbildung 9.1 sind die beiden Grenzfälle, d.h. die reine Verschiebung der Ferminiveau-Position an der Oberfläche aufgrund einer sich ändernden Bandverbiegung und die homogenen Ferminiveau-Verschiebung aufgrund der Änderung der Volumen-Defektkonzentration (gleicher Effekt auf Leitfähigkeit und PES), skizziert. Der Vergleich von Hochdruck-PES und elektrischen Relaxationsmessungen in der UHV-Kammer legt den Schluss nahe, dass für SnO_2 beide Effekte eine Rolle spielen, wobei der Anteil der Bandverbiegung dominiert. Die Änderung der Ferminiveau-Position im Volumen ist eher minimal.

9.2. Sauerstoffaustausch von SnO_2 mit Gasphase

Für das elektrische Relaxationsverhalten werden für die verschiedenen untersuchten Schichten deutliche Unterschiede festgestellt:

- Während der elektrischen Relaxationsmessungen bei Normaldruck an undotierten SnO_2 Schichten wird praktisch keine Änderung der elektrischen

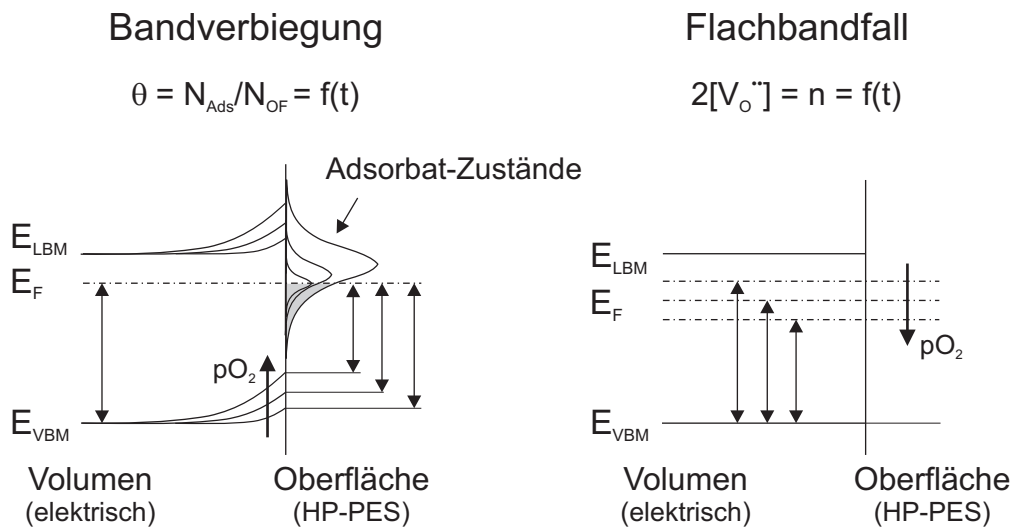


Abbildung 9.1.: Schematische Energiediagramme der SnO_2 Oberfläche für die beiden Modelle zur Erklärung der Fermi-niveau-Verschiebung bei der Hochdruck-PES. Im Falle einer Raumladungszone an der Oberfläche (links) nimmt die Bandverbiegung mit steigendem Sauerstoffdruck $p\text{O}_2$ zu. Dies bedingt eine geringere Fermi-niveau-Position $E_F - E_{\text{VBM}}$ an der Oberfläche als im Volumen. Die Zeitabhängigkeit der Relaxation bei konstantem $p\text{O}_2$ wird hier durch den sich zeitlich ändernden Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Adsorbaten θ bedingt. Im rechten Bild verschiebt das Fermi-niveau homogen für den gesamten Halbleiter, aufgrund der zeitabhängigen Änderung der Sauerstoff-Leerstellen-Konzentration (Ladungsträgerkonzentration) entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts.

Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks beobachtet (s. Abbildung 8.3). Aufgrund des Sauerstoffdrucks in der Messzelle von $p\text{O}_2 > 0,6 \text{ Pa}$ sollte die Oberfläche des SnO_2 immer Sauerstoff-terminiert sein (vgl. hierzu auch Abbildung 7.5)

- Für reduzierte SnO_2 Oberflächen (Sn^{2+} Terminierung), wie sie im Restgasdruck bei den Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen in der Vakuumkammer vorliegen, ist eine deutliche Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit nach Erhöhung des Sauerstoffdrucks zu beobachten (s. Abbildung 8.4). Hier ist ein Sauerstoffaustausch zwischen Gasphase und SnO_2 zumindest anfänglich möglich.
- Sb-dotiertes SnO_2 zeigt auch bei oxidiert Oberfläche eine Relaxation der Ladungsträgerkonzentration nach Variation des Sauerstoffdrucks (s. Abbildungen 8.5, 8.6 und 8.7), die auf einen Sauerstoff-Diffusionsmechanismus zurückgeführt werden kann.

- Durch die Beschichtung von undotiertem SnO_2 mit einer dünnen Schicht In_2O_3 wird der Sauerstoffaustausch mit der Gasphase „eingeschaltet“. Hiermit wird selbst bei hohen Sauerstoffdrücken eine Relaxation der Volumen-Defektstruktur entsprechend des thermodynamischen Gleichgewichts möglich (s. Abbildungen 8.16 und 8.15.)
- Die Kinetik der elektrischen Relaxation von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ und der $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ Proben zeigen eine gute Übereinstimmung, so dass hier von einer Volumen-Begrenzung bei der Geschwindigkeit der Einstellung des Defekt-Gleichgewichts ausgegangen wird (s. Abbildung 8.18).

Aus den ersten beiden Punkten geht deutlich hervor, dass die Terminierung der SnO_2 Oberfläche einen deutlichen Einfluss auf den Sauerstoffaustausch mit der Gasphase hat. Die Terminierung von SnO_2 ist stark vom chemischen Sauerstoffpotential, d.h. vom effektiv herrschenden Sauerstoffpartialdruck, abhängig. Das unterschiedliche Verhalten von undotiertem und Sb-dotiertem SnO_2 (erste drei Punkte) weist darüber hinaus auf einen Einfluss der Fermi-niveau-Position auf den Sauerstoffaustausch zwischen Gasphase und Oxid hin. Aufgrund der Dotierung des $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ liegt das Fermi-niveau immer höher als beim undotierten Material (s. Abbildung 7.13). Im Folgenden soll der Einfluss des Oxidationsgrads der SnO_2 Oberfläche (Terminierung) auf deren Aktivität bezüglich des Sauerstoffaustauschs mit der Gasphase diskutiert werden.

9.2.1. Einfluss der Oberflächenterminierung

Ein wichtiger Teilschritt für den Einbau von Sauerstoff in das SnO_2 Gitter ist die dissoziative Adsorption von Sauerstoff auf der SnO_2 Oberfläche. Semancik et al. wiesen in ihren Modelluntersuchungen an der SnO_2 (110) Oberfläche auf die Bedeutung von Oberflächen-Defekten auf das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff hin [193]. Darüber hinaus stellten Cox et al. in ihren Untersuchungen bezüglich des dissoziativen Adsorptionsverhaltens verschiedener Brønsted-Säuren wie beispielsweise Wasser, Methanol etc. an SnO_2 (110) Oberflächen einen Zusammenhang zwischen dem Oxidationszustand und der Reaktivität der Oberflächen her [272–276]. Die Adsorption von Sauerstoff auf SnO_2 Oberflächen wurde auch in zahlreichen theoretischen Arbeiten behandelt [255, 257, 277–284]. In Abbildung 9.2 ist schematisch die dissoziative Adsorption von O_2 an der SnO_2 (110) Oberfläche dargestellt. Die Adsorption des O_2 Moleküls findet an 5-fach koordiniertem Sn an der Oberfläche statt. Unter der Dissoziation des O_2 wird eine benachbarte Sauerstoffleerstelle in

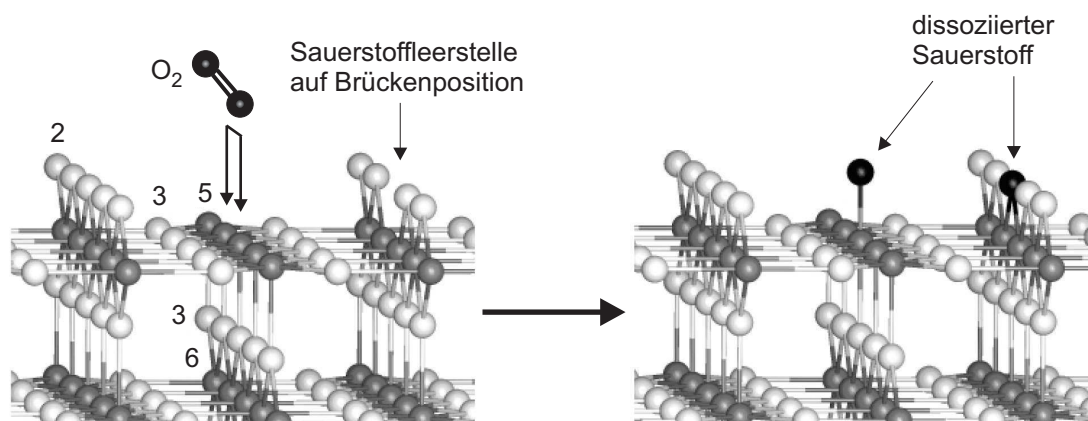


Abbildung 9.2.: Schematische Darstellung der dissoziativen Adsorption von O_2 auf der SnO_2 (110) Oberfläche unter Beteiligung einer Sauerstoffleerstelle in Brückenposition (*bridging oxygen vacancy*). Die Zahlen geben die Koordination der verschiedenen Sauerstoff- (hellgrau) und Zinn-Positionen (dunkelgrau) an (nach Slater et al. [278]).

Brückenposition aufgefüllt. Vergleichbare Bindungsverhältnisse mit 5-fach koordiniertem Sn und 2-fach koordiniertem Brücken-Sauerstoff liegen auch an anderen stabilen SnO_2 Oberflächen wie der (101) und (100) Oberflächen vor [87], so dass auch dort von einem entsprechenden Mechanismus ausgegangen werden kann.

Von großer Bedeutung für die dissoziative Adsorption von O_2 ist demnach das Vorliegen von Sauerstoffleerstellen an der SnO_2 Oberfläche. Perfekt oxidierte, stöchiometrische SnO_2 Oberflächen besitzen nur vollständig abgesättigte Bindungen. Die Adsorption von Sauerstoff ist hierdurch behindert. So adsorbiert O_2 nur schwach auf der perfekt oxidierten, stöchiometrischen SnO_2 (110) Oberfläche. Hierfür wurde eine Adsorptionsenergie von weniger als 0,02 eV berechnet [278, 282]. Die Adsorptionsenergie von O_2 auf Sauerstoffleerstellen der oxidierten SnO_2 (110) Oberfläche ist mit 1,8 eV ungleich höher. Entsprechende Ergebnisse wurden auch für die (101) Oberfläche gefunden [284].

Neben dem reinen Oxidationszustand der Oberfläche, d.h. deren Terminierung, könnte auch das Vorhandensein von Adsorbaten auf der SnO_2 Oberfläche Auswirkungen auf deren Aktivität haben. Für hohe Bedeckungsgrade mit inaktiven Sauerstoffadsorbaten könnte der Sauerstoffaustausch mit dem Oxid sterisch behindert sein. So zeigen verschiedene Sauerstoff-Adsorbate auf SnO_2 , selbst bei hohen Temperaturen, eine große Stabilität. Chang [285] konnte durch Verwendung von Leitfähigkeitsmessungen und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (*electron paramagnetic resonance*, EPR) zeigen, dass erst bei Temperaturen oberhalb von $\sim 600^\circ\text{C}$ praktisch keine Sauerstoffadsorbate mehr auf SnO_2 Oberflächen zu finden

sind. Darüberhinaus finden unterhalb dieser Temperaturen elektrochemische Reaktionen zu verschiedenen stabilen Adsorbat-Spezies wie z.B. $\text{O}_2(\text{ads})$ nach $\text{O}_2^-(\text{ads})$ statt. Entsprechende Ergebnisse unter Einsatz der Photoelektronenspektroskopie wurden auch von Michel et al. berichtet [222].

Für die oxidierten SnO_2 Oberflächen, wie sie bei den elektrischen Messungen bei Normaldruck vorliegen, ist daher die dissoziative Adsorption von O_2 als wichtiger Teilschritt des Sauerstoffaustauschs zwischen Oxid und Gasphase behindert. Entsprechend kann der Austausch für die reduzierte SnO_2 Oberfläche bei den elektrischen Messungen in der Vakuumkammer stattfinden.¹ Jedoch oxidiert die Oberfläche bei Einlass von Sauerstoff offenbar schnell auf, so dass die vollständige Equilibrierung der Defektkonzentration im Volumen nicht möglich ist. Anscheinend erfolgt diese „Passivierung“ der SnO_2 Oberfläche schneller bei höheren Sauerstoffdrücken, was die größere stationäre Leitfähigkeit trotz des höheren Sauerstoffdrucks von 0,06 Pa gegenüber dem Wert bei 10^{-4} Pa O_2 bei den Leitfähigkeits-Relaxationsmessungen in der Vakuumkammer erklären würde (s. Abbildung 8.4). Demnach liefern sich die Oxidation der Oberfläche und des Volumens ein „Wettrennen“, so dass selbst bei den elektrischen Relaxationsmessungen in der Vakuumkammer kein Defektgleichgewicht im Volumen erreicht wird.

9.2.2. Einfluss des Fermi-niveaus

Eine sich ergebende Frage ist nun, warum der Sauerstoff der oxidierten SnO_2 Oberfläche nicht an das Volumen weiter gegeben wird, obwohl dort nach wie vor eine hohe Sauerstoffleerstellen-Dichte, weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht, vorliegt. Diese Fragestellung wird in der großen Mehrheit der experimentellen und theoretischen Arbeiten zur Interaktion von Sauerstoff mit SnO_2 (Sensoreffekt und Katalyse) vernachlässigt, unter dem Hinweis, dass die Defekte im Volumen bei für Sensoren relevanten Temperaturen von $\sim 100\text{--}500^\circ\text{C}$ nicht mobil sind (s. z.B. [8, 43, 76, 255, 257, 277–284, 286, 287]). Nur in wenigen Arbeiten wird die Möglichkeit eingeräumt, dass das Volumen des SnO_2 als Sauerstoff- bzw. Sauerstoffleerstellen-Reservoir dienen könnte, insbesondere da die Diffusionslängen nur wenige Ångström betragen [288–290]. Die elektrischen Relaxationsmessungen an mit In_2O_3 beschichtetem SnO_2 legen nahe, dass eine Volumendiffusion von Sauerstoffleerstellen bei einer Temperatur von $\sim 300^\circ\text{C}$ bereits möglich ist (s. Abbil-

¹Das Restgas der UHV-Kammer wirkt, wahrscheinlich aufgrund des ausgeprägten Wasserstoff-Hintergrunds, stark reduzierend. Entsprechend sollte die SnO_2 Oberfläche vor dem Einlass von Sauerstoff eine reduzierte Terminierung aufweisen.

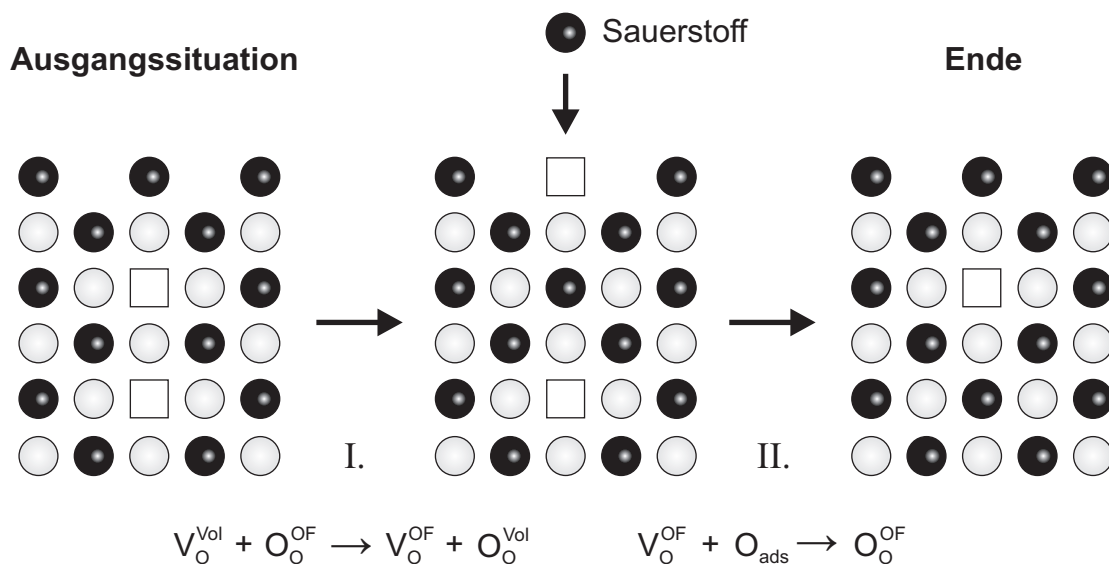


Abbildung 9.3.: Schematische Darstellung des Sauerstoffeinbaus aus der Gasphase in SnO_2 an der oxidierten Oberfläche. Der Sauerstoff wird durch dunkle Kugeln symbolisiert, Zinn durch helle Kugeln. Sauerstoffleerstellen werden als Quadrate dargestellt. Im ersten Schritt wird eine Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche erzeugt, indem eine Sauerstoffleerstelle aus dem Volumen an die Oberfläche wandert (gegenläufiger Transport des Sauerstoffs von der Oberfläche ins Volumen). Im zweiten Schritt wird die Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche durch Sauerstoff aus der Gasphase (O_{ads}) besetzt.

dung 8.11). Dies deckt sich mit den von Kamp et al. [52, 57] bestimmten temperaturabhängigen chemischen Diffusionskoeffizienten von SnO_2 (s. Abbildung 8.18). Demnach sollte eine „Weitergabe“ von Sauerstoff der oxidierten SnO_2 Oberfläche an das Volumen möglich sein, und nicht durch die Diffusion kinetisch behindert werden. Dies ist offensichtlich für die oxidierten Oberflächen der undotierten SnO_2 Schichten nicht der Fall.

Der Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase in das Volumen des SnO_2 lässt sich vereinfacht wie folgt beschreiben (s. Abbildung 9.3). Für die Weitergabe von Sauerstoff in das Volumen des SnO_2 , d.h. für die Besetzung einer Volumen-Sauerstoffleerstelle, muss zumindest kurzfristig eine Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche gebildet werden. Diese Sauerstoffleerstelle an der Oberfläche muss dann wieder mit Sauerstoff aus der Gasphase aufgefüllt werden. Dieser Prozess ist für die oxidierte SnO_2 Oberfläche behindert, wenn für die Bildung von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche mehr Energie aufgebracht werden muss als im Volumen. In diesem Zusammenhang verwundert es jedoch zunächst, dass der Austausch von Sauerstoff im Falle von Sb-dotiertem SnO_2 selbst bei sehr hohen Sauerstoffdrücken ablaufen kann.

Diese scheinbare Diskrepanz ließe sich jedoch erklären, wenn berücksichtigt wird, dass die Bildungsenthalpie von geladenen Defekten in einem Halbleiter von der Lage der Fermienergie abhängt (s. Abschnitt 2.3.2, Gleichung 2.8). Volumen-Sauerstoffleerstellen in SnO_2 sind bei nicht zu hoher Fermienergie zweifach ionisiert ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), so dass ihre Bildungsenthalpie eine starke Abhängigkeit von der Fermienergie-Position zeigt [27, 28, 73–77]. Demgegenüber gibt es zahlreiche Hinweise darauf, dass Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche von SnO_2 nicht als Donatoren wirken, d.h. elektrisch neutral sind [8, 87, 195, 287–289, 291–293]. Die Bildungsenthalpie von Sauerstoffleerstellen an der SnO_2 Oberfläche ist damit konstant, und nicht von der Fermienergie abhängig.

Die verschiedenen Abhängigkeiten der Bildungsenthalpie von Sauerstoffleerstellen im Volumen einerseits und an der Oberfläche andererseits in Abhängigkeit der Fermienergie-Position könnte eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von undotiertem SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ hinsichtlich des Sauerstoffaustauschs liefern (s. Abbildung 9.4). Aufgrund der höheren Fermienergie in $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ wird hier die Bildung einer Sauerstoffleestelle an der Oberfläche gegenüber dem Volumen begünstigt. Eine Sauerstoffleestelle im Volumen gewinnt also Energie, wenn sie zur Oberfläche wandert. Dort kann sie durch Sauerstoff aus der Gasphase aufgefüllt werden, womit der Austauschprozess abgeschlossen ist. Der Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase in das Volumen des $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ist somit möglich.

Im Falle von undotiertem SnO_2 liegt das Fermienergie-Niveau hingegen immer mindestens $\sim 0,4\text{ eV}$ tiefer als bei $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. Damit könnte für undotiertes SnO_2 die Bildung einer Volumen-Sauerstoffleestelle günstiger sein. Sauerstoff an der Oberfläche des SnO_2 wird daher nicht an das Volumen weiter gegeben, da hierfür die Bildung einer energetisch ungünstigeren Sauerstoffleestelle an der Oberfläche nötig wäre.

Mit diesem Modell ließe sich auch die unvollständige Volumen-Relaxation des reduzierten, undotierten SnO_2 Films in der Vakuumkammer erklären. Aufgrund der stark reduzierenden Bedingungen während der Herstellung, liegt an der Oberfläche eine Sn^{2+} Terminierung vor. In dieser Situation ist der Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase möglich. Im Laufe der Relaxations-Messung wird die Zahl freier Plätze an der SnO_2 Oberfläche für den Sauerstoffaustausch vermindert. Die oxidierte SnO_2 Oberfläche verhindert bzw. bremst dann den weiteren Einbau von Sauerstoff in das Volumen, so dass kein weiterer Abfall der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet wird.

Durch die Beschichtung des undotierten SnO_2 mit einem dünnen In_2O_3 Film, wird

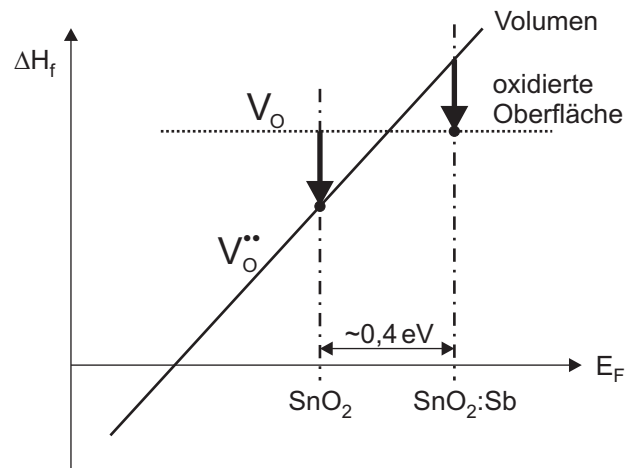


Abbildung 9.4.: Schematischer Verlauf der Bildungsenthalpie ΔH_f von neutralen Sauerstoffleerstellen V_O an der Oberfläche (gestrichelte Linie) und zweifach positiv geladenen $V_O^{\bullet\bullet}$ im Volumen (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit der Fermienergie. Die Fermienergie, angezeigt durch die gestrichpunkteten Linien, von undotiertem SnO_2 liegt immer $\sim 0,4 \text{ eV}$ unterhalb der von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Für undotiertes SnO_2 könnte in diesem Bild im Gegensatz zu $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Volumen günstiger sein (s. Pfeile). Die Bildung von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche ist jedoch ein notwendiger Schritt für den Sauerstoffaustausch.

dieser begrenzende Mechanismus umgangen. Im Gegensatz zu SnO_2 scheinen In_2O_3 Oberflächen auch bei vergleichsweise hohen chemischen Potentialen des Sauerstoffs eine vorwiegend metallische Terminierung zu besitzen [271]. Da die Dissoziation von O_2 an der In_2O_3 Oberfläche stattfindet, ist hier, wie auch bei $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, die Diffusion von Sauerstoffleerstellen im Volumen geschwindigkeitsbestimmend.

Voraussetzung für das hier vorgeschlagene Erklärungsmodell für den Sauerstoffaustausch zwischen dem Volumen von SnO_2 und der Gasphase, sowie der Passivierung von SnO_2 Oberflächen, ist die konstante Bildungsenthalpie von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche. Nicht berücksichtigt sind in Abbildung 9.4 außerdem die Umladungspunkte der ionisierten Volumen-Sauerstoffleerstellen. Diese liegen wahrscheinlich im Bereich des Leitungsbandminimums [74, 75, 77], wodurch der Unterschied zwischen den Bildungsenthalpien von Volumen- und Oberflächen-Sauerstoffleerstellen geringer wird. Eine Überprüfung des hier vorgeschlagenen Modells muss daher durch theoretische Berechnungen der Defektbildungsenthalpien, auch unter Berücksichtigung verschiedener SnO_2 Oberflächen, erfolgen.

Anhand der hier durchgeführten Diskussion der Ergebnisse wird jedoch klar, dass der Sauerstoffaustausch von SnO_2 mit der Gasphase sowohl vom chemischen Potential des Sauerstoffs, wahrscheinlich aber auch von der Fermienergie-Position,

abhängt. Insbesondere für den Einsatz von SnO_2 als aktives Material in chemischen Gassensoren ist die Kenntnis über die möglichen fundamentalen Prozesse bezüglich der elektronischen Struktur und deren Beeinflussung durch eine Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs essentiell. Im klassischen Erklärungsmodell des Sensor-Effekts von SnO_2 wird die Defektstruktur, letztendlich also die Fermi-Niveau-Position im Volumen, als unveränderlich angesehen. Die Diskussion deutet jedoch darauf hin, dass sich die Leitfähigkeitsänderungen von SnO_2 Sensoren aus einem komplizierten Wechselspiel von Volumen- und Oberflächenprozessen zusammensetzen. Eine zentrale Rolle kommt hier der Änderung der Oberflächenterminierung zu, die einerseits das Adsorptionsverhalten und andererseits die Kinetik des Sauerstoffaustauschs beeinflusst. Selbst wenn die Betriebstemperaturen von SnO_2 basierten Gassensoren typischerweise bei weniger als $\sim 300^\circ\text{C}$ liegen [6, 261], kann für reduzierte Oberflächen mit einer hohen Fermi-Niveau-Position, wenngleich auch relativ langsam, eine Änderung der Volumen-Defektkonzentration stattfinden. Insbesondere in reduzierenden Atmosphären, wie sie typischerweise durch flammbare Gase hervorgerufen werden, könnte dieser Effekt auftreten. Die Folge wäre ein sich zeitlich und sauerstoffdruckabhängig änderndes „Referenzniveau“ des elektrischen Widerstandes des Sensor-Bauteils. Dies könnte die Erklärung für das weithin als „Drift“ bekannte Phänomen von SnO_2 Gassensoren darstellen.

10. SnO₂/Pt Grenzfläche

10.1. Ausgangssituation

Metalloxid-Grenzflächen sind essentielle Bestandteile vieler elektronischer Bauteile. Insbesondere die SnO₂/Pt Grenzfläche spielt für auf SnO₂ basierte Gassensoren eine zentrale Rolle. Aufgrund seiner hohen thermischen sowie chemischen Stabilität wird Pt typischerweise für elektrische Kontakte in Sensoren eingesetzt. Darüber hinaus werden in kommerziellen Gassensoren geringe Mengen von Pt Additiven (*Sensitizer*) auf SnO₂ verwendet, um deren Selektivität und Empfindlichkeit zu verbessern.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln deutlich wurde, wird die elektrische Leitfähigkeit von SnO₂ durch ein kompliziertes Wechselspiel von teils sehr komplexen Volumen- und Oberflächenprozessen beeinflusst. Im Falle der Verwendung von Pt Additiven¹ kommen weitere Effekte hinzu.

In der Literatur wird Pt auf SnO₂ vorwiegend als *chemischer Sensitizer* (engl. *to sensitize*, sensibilisieren) diskutiert (zur Wirkungsweise von Additiven siehe auch Grundlagenteil 3.4.2). Die Verbesserung der Sensor-Charakteristik wird dabei durch die katalytische Wirkung des Pt erklärt. In diesem Modell befördert metallisches Pt auf der SnO₂ Oberfläche die Dissoziation von Gasmolekülen, z.B. von H₂ oder Kohlenwasserstoffen. Fragmente der dissoziierten (aktivierten) Moleküle können mit adsorbiertem Sauerstoff auf der freien SnO₂ Oberfläche reagieren (*spill-over* Prozess). Hierdurch wird die Bandverbiegung an der Oberfläche der SnO₂ Kristallite modifiziert, was zu einer Änderung des elektrischen Sensor-Widerstandes führt. Wie für unbeladene SnO₂ Oberflächen wird der Sensor-Effekt auch für Pt-sensibilisiertes SnO₂ in der Literatur überwiegend auf einen reinen Oberflächenprozess zurückgeführt. Eine mögliche Veränderung der SnO₂/Pt Grenzfläche während des Sensor-Betriebs wird dabei weitgehend vernachlässigt.

¹Neben Pt werden auch andere Edelmetalle wie z.B. Pd, Au oder Ag verwendet. Die Wirkungsweise der verschiedenen Additive kann dabei variieren.

Es ist allgemein gut akzeptiert, dass Schottky-Barrierenhöhen durch Grenzflächen-defekte, die zur Ladungsbilanz an der Grenzfläche beitragen, beeinflusst werden [37]. Eine bestimmte Art von Grenzflächendefekten, die sog. Metall-induzierten Bandlückenzustände (engl. *metal-induced gap states*, MIGS), werden durch das exponentielle Abklingen der Wellenfunktionen des Metalls in den Halbleiter an der Grenzfläche hervorgerufen und sind intrinsisch bei allen Halbleiter/Metall-Grenzflächen vorhanden [294, 295]. Darüber hinaus können kristallographische Defekte im Halbleiter, wie z.B. Leerstellen, Zwischengitteratome oder Liniendefekte, vorhanden sein und die Barrierenhöhe an der Grenzfläche zum Metall beeinflussen [158, 296–302]. Tempern unter mehr oder weniger oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen kann daher zur Modifizierung der Barrierenhöhe an Oxid/Metall-Grenzflächen führen [158, 298, 299].

Gezeigt wurde dieser Effekt für die Schottky-Barrieren von Pt auf Nb-dotiertem SrTiO_3 ($\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$) und $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ unter Verwendung von *in situ* XPS und UPS [158]. In diesem Fall wurde Pt mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung auf das Oxid aufgebracht. Direkt nach der Abscheidung wurde für beide Grenzflächen eine relativ geringe Barrierenhöhe von $\sim 0,5 \text{ eV}$ beobachtet. Die Deposition von Pt führte zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, was durch das Auftreten von zusätzlichen reduzierten Ti Komponenten in den Ti 2p Emissionen deutlich wurde. Durch Tempern der Probe fand eine Entfernung der Sauerstoffleerstellen statt, was mit einer deutlichen Erhöhung der Barrierenhöhe auf $\geq 1,2 \text{ eV}$ (SrTiO_3/Pt) bzw. $\sim 1 \text{ eV}$ ($(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$) einherging. Die Variation der Schottky-Barrierenhöhe an Oxid-halbleiter/Metall Kontakten in Abhängigkeit von Oxidations- bzw. Reduktions-Behandlungen wurde auch von anderen Autoren berichtet [298, 299].

Weimar und Göpel [303] zeigten bereits Mitte der Neunziger Jahre durch die Kombination von 2-, 3- und 4-Punkt Messungen den Einfluss der Schottky-Barriere an der SnO_2/Pt Grenzfläche auf die Strom-Spannungs-Charakteristik von polykristallinen SnO_2 Gassensoren mit Pt Kontakten. Umso verwunderlicher ist es, dass die mögliche Änderung der Schottky-Barrierenhöhe während des Betriebs von Pt-sensibilisierten SnO_2 Gassensoren in der Literatur praktisch nicht berücksichtigt ist. Dabei könnte dieser Effekt gleich zweifach Auswirkungen haben. Zum einen werden kommerzielle Gassensoren typischerweise in der 2-Punkt-Elektroden-Anordnung unter Verwendung von Pt-Kontakten betrieben. Hierbei wird der elektrische Widerstand des Sensor-Bauteils gemessen, bei dem die Kontaktwiderstände nicht vernachlässigbar sind. Die Änderung der Schottky-Barrierenhöhe am SnO_2/Pt Kontakt hätte dann große Auswirkungen auf den Gesamtwiderstand des Sensors.

Dieser Effekt könnte bereits bei reinem SnO_2 ohne Pt Sensitizer auftreten.

Für Pt-sensibilisierte SnO_2 Sensoren hätte eine Änderung der Barrierenhöhe zwischen Pt-Partikeln und SnO_2 zusätzlich eine Modifikation der Bandverbiegung, d.h. der Ladungsträgerkonzentration in der Raumladungszone, an der Kristallit-Oberfläche zur Folge. Dies hätte ebenfalls einen starken Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Sensor-Bauteils (*electronic sensitization*).

In diesem Kapitel soll daher, unter Rückgriff auf die Erkenntnisse und Erfahrungen mit SnO_2 Dünnschichten, zum ersten Mal eine elektronische und chemische Charakterisierung der SnO_2 /Pt Grenzfläche mittels Photoemission vorgestellt werden. Hierzu wurden, zunächst unter Rückgriff auf XPS und UPS, die elektronischen Eigenschaften und chemischen Grenzflächenreaktionen des SnO_2 /Pt Kontakts während der sukzessiven Ausbildung der Grenzfläche untersucht. Darüber hinaus wurde der Einfluss des Temperns unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen auf die Kontakteigenschaften betrachtet. Zum Einsatz kamen hier neben *in situ* XPS und UPS auch elektrische Messungen. Die Änderung der Barrierenhöhe und der chemischen Veränderungen an der Grenzfläche konnte zusätzlich in Echtzeit *in situ* mittels Hochdruck-PES verfolgt werden.

10.2. Durchgeführte Experimente

10.2.1. Grenzflächenexperiment

Zur Bestimmung der Barrierenhöhe des SnO_2 /Pt Kontakts wurde ein sog. Grenzflächenexperiment (vgl. Grundlagenteil 5.2.7) durchgeführt, bei dem Pt sukzessive auf eine frisch hergestellte SnO_2 Substrat-Schicht aufgebracht wurde. Die ~ 400 nm dicke SnO_2 Schicht wurde mittels RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung bei einer Substrat-Temperatur von 400°C mit Standard-Parametern abgeschieden (s. Abschnitt 6.2). Nach Abkühlen der Probe wurden XP- und UP-Spektren der SnO_2 Oberfläche aufgenommen. Anschließend erfolgte schrittweise die Deposition von Pt unter Verwendung von DC-Magnetron-Kathodenzerstäubung bei Raumtemperatur (genaue Parameter s. Abschnitt 6.2). Zwischen jedem Präparationsschritt wurden UP- und XP-Photoelektronenspektren der Probe aufgenommen. Zur Anregung dienten hierbei He-I- bzw. monochromatische Al- $K\alpha$ -Strahlung. Das gesamte Grenzflächenexperiment wurde im *Integrierten System* DAISY-MAT unter UHV-Bedingungen durchgeführt, um eine Kontamination der Probe zu vermeiden.

Die Bindungsenergie-Skala der UP- und XP-Spektren wurde mit Hilfe einer metallischen Ag-Probe, deren Oberfläche durch Beschuss mit Argon-Ionen zuvor gereinigt wurde, anhand der Lage der Fermikante und der Ag $3d_{5/2}$ Emission kalibriert.

10.2.2. *In situ* Tempern der SnO_2/Pt Grenzfläche

Zur Untersuchung der Veränderungen an der SnO_2/Pt Grenzfläche wurden zwei Proben mit Pt Filmen verschiedener Dicke auf frisch abgeschiedenen SnO_2 Substraten hergestellt. Die Dicke der Pt-Schichten betrug hierbei $\sim 1,4$ und $\sim 0,7$ nm. Die Parameter für die Herstellung der SnO_2 und Pt Schichten entsprachen denen des Grenzflächenexperiments. Wie das Grenzflächenexperiment wurde auch diese Untersuchung im DAISY-MAT durchgeführt. Das Tempern der Proben erfolgte jeweils in der Depositionskammer bei einer Probentemperatur von 400°C für 30 min. Für die Oxidation der Probe wurde ein Sauerstoffdruck von $0,5$ Pa verwendet, während der Reduktionsschritt im Basisdruck der Depositionskammer von $\sim 10^{-5}$ Pa erfolgte. Zwischen jedem Präparationsschritt wurden UP- und XP-Photoelektronenspektren aufgenommen, wobei die Proben nach dem Tempern jeweils zunächst auf nahezu Raumtemperatur abkühlten.

10.2.3. Elektrische Messungen

Für die elektrischen Messungen wurde SnO_2 auf einem einkristallinen MgO Substrat mit (100) Orientierung mit Magnetron-Kathodenzerstäubung wie bereits oben beschrieben mit Standard-Parametern abgeschieden. Die Bestimmung der Schichtdicke geschah mit optischer Interferometrie. Anschließend wurden ~ 50 nm dicke Pt Kontakte unter Verwendung einer Schattenmaske (van-der-Pauw-Geometrie) mittels DC-Magnetron-Kathodenzerstäubung in einem Sputter-Coater auf der SnO_2 Schicht aufgebracht.

Die elektrischen Untersuchungen wurden im selben Messaufbau an der Northwestern University in Evanston (USA) durchgeführt wie die elektrischen Relaxationmessungen an den SnO_2 und $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Schichten (apparative Details s. Abschnitt 6.6). Die SnO_2 Probe mit Pt Kontakten wurde in reiner Ar Atmosphäre (Sauerstoffpartialdruck $0,6$ Pa) mit einer Rate von $1,5^\circ\text{K}/\text{min}$ aufgeheizt. Haltezeiten von $1,5$ h wurden bei verschiedenen Temperaturen (alle 100°C) verwendet, um ein möglichst homogenes Aufheizen von Probe und Probenträger sicher zu stellen. Die Variation des Sauerstoffpartialdrucks zwischen $0,6$ und $2 \cdot 10^4$ Pa erfolgte bei einer

konstanten Temperatur von $\sim 400^\circ\text{C}$ durch die Verwendung verschiedener Ar/O₂ Gasmischungen. Zur Messung des Sauerstoffpartialdrucks in der Messzelle wurde ein potentiometrischer Sauerstoff-Sensor (Zirkonia-Zelle) eingesetzt.

10.2.4. Hochdruck-PES an der SnO₂/Pt Grenzfläche

Die SnO₂/Pt Probe für das Hochdruck-PES Experiment wurde im DAISY-MAT analog wie die Probe für das *in situ* Temper-Experiment in der Depositionskammer hergestellt. Die Schichtdicke des Pt auf der SnO₂ Schicht betrug hier $\sim 1,5$ nm. Als Substrat wurde einkristallines Si mit einer SiO₂ Pufferschicht auf der Oberfläche verwendet, um das Heizen der Probe mit Hilfe eines Lasers zu ermöglichen. Die SiO₂ Pufferschicht schützte das SnO₂ dabei vor einer eventuellen Reduktion durch das Si.

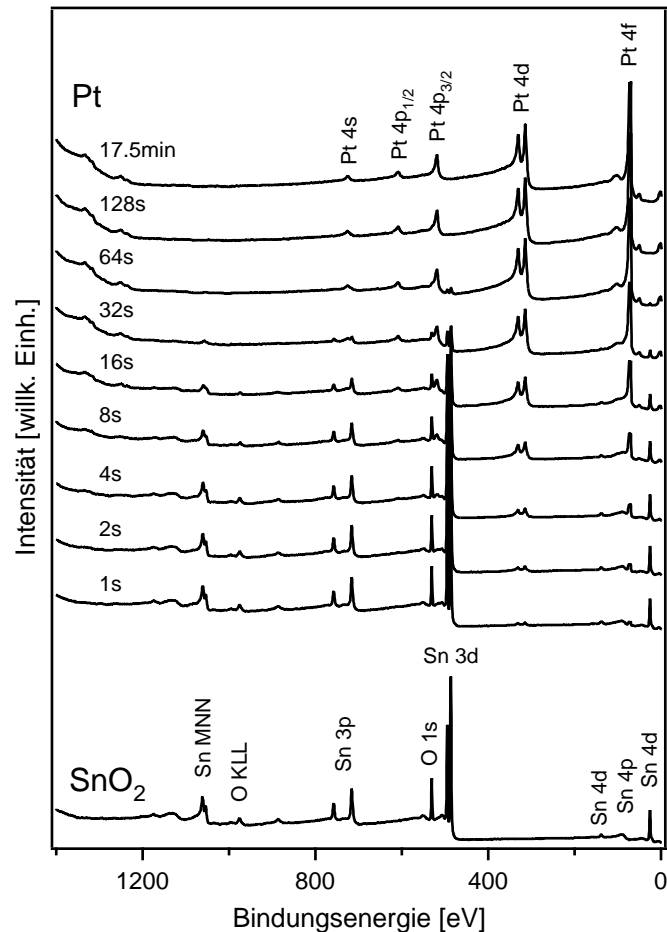
Die eigentlichen Hochdruck-PES Messungen wurden am ISS-Strahlrohr des Fritz-Haber-Instituts am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin vorgenommen (apparative Details s. Abschnitt 6.3). Die Oxidation der SnO₂/Pt Grenzfläche erfolgte durch die Verwendung verschiedener O₂ Drücke, die über ein Feindosierventil eingestellt wurden. Der maximal verwendete Sauerstoffdruck betrug hierbei ~ 10 Pa. Als reduzierende Bedingungen wirkte der Basisdruck der Messkammer von $\sim 10^{-5}$ Pa. Als Proben temperatur während der Messungen wurden 100 und anschließend 150°C verwendet.

Die Kalibrierung der Bindungsenergie-Skala wurde mit Hilfe der Position der Pt 4f_{7/2} Emission des metallischen Pt und der davon unabhängigen relativen Lagen der in erster bzw. zweiten Beugungsordnung des Gittermonochromators des Synchrotronlichts angeregten Sn 3d_{5/2} Emission vorgenommen.

10.3. Ausbildung der Grenzfläche

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine Standardmethode zur Untersuchung der elektronischen und chemischen Eigenschaften von Halbleiter/Metall Kontakten [141, 304]. Zur Untersuchung der Vorgänge während der Ausbildung der SnO₂/Pt Grenzfläche wurde zunächst eine ~ 400 nm dicke undotierte SnO₂ Schicht mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung auf Quarz-Glas hergestellt. Anschließend wurde Pt sukzessive bei Raumtemperatur mit Hilfe von Magnetron-Kathodenzerstäubung über Gleichstrom-Anregung auf der SnO₂ Schicht abgeschieden. Zwischen jedem

Abbildung 10.1: Übersichtsspektren der reinen SnO_2 Schicht im Verlauf der schrittweisen Ausbildung der SnO_2/Pt Grenzfläche. Die Zeiten geben die Gesamtdepositionsdauer des Pt an. Nach 128 s Depositionsdauer ($\sim 3,8$ nm Schichtdicke) sind keine Substratmissionen mehr zu beobachten. Das oberste Spektrum zeigt einen ~ 32 nm dicken, geschlossenen Pt Film auf dem SnO_2 Substrat. Zur Anregung wurde monochromatische $\text{Al-K}\alpha$ -Strahlung verwendet.



Präparationsschritt wurden Photoelektronenspektren der Probe aufgenommen. Sowohl Präparation als auch Charakterisierung erfolgten im *Integrierten System* DAISY-MAT, so dass die Probe während des gesamten (*in situ*) Grenzflächenexperiments unter UHV Bedingungen gehalten wurde.

Abbildung 10.1 zeigt die Übersichtsspektren der unbedeckten SnO_2 Schicht direkt nach der Herstellung, sowie während der schrittweisen Deposition von Pt. Für die SnO_2 Schicht sind neben Emissionen von Sauerstoff und Zinn keine weiteren Beiträge vorhanden. Kontaminationen wie z.B. Kohlenstoff werden nicht beobachtet. Im Verlauf der sukzessiven Abscheidung von Pt sind zusätzlich Emissionen des Pt zu erkennen. Diese steigen mit zunehmender Depositionszeit des Pt an, während die Substrat-Emissionen abgeschwächt werden. Nach 128 s Depositionszeit sind keine Emissionen des SnO_2 Substrats mehr zu beobachten. Auch nach der Abscheidung von Pt werden keine Kontaminationen in den Übersichtsspektren entdeckt. Ein Beitrag von Kontaminationen wie z.B. Kohlenwasserstoffen zu den chemischen und elektronischen Vorgängen während der Ausbildung der SnO_2/Pt Grenzfläche kann somit ausgeschlossen werden.

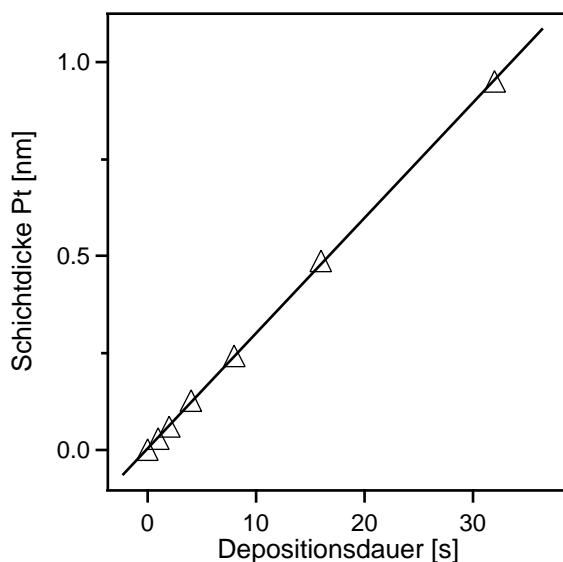


Abbildung 10.2: Schichtdicke des kathodenzerstäubten Pt Films in Abhängigkeit der Depositionsdauer auf SnO_2 . Die Schichtdicke wurde aus der Abschwächung der Intensität der Sn 3d Emissionen des SnO_2 Substrats während des Aufwachsens des Pt unter der Annahme einer exponentiellen Dämpfung (Lagenwachstum) berechnet. Die Depositionsrate beträgt $\sim 1,8 \text{ nm/min}$.

In Abbildung 10.2 ist die Pt Schichtdicke in Abhängigkeit der Depositionszeit aufgetragen. Die Schichtdicke wurde aus der Abschwächung der Sn 3d Emissionen unter Annahme von Lagen-Wachstum (exponentielle Abschwächung der Substrat-Emissionen mit steigender Schichtdicke) und einer mittleren freien Weglänge von $0,8 \text{ nm}$ entsprechend der kinetischen Energie der Photoelektronen berechnet [305]. Die Datenpunkte lassen sich gut durch eine Gerade beschreiben, was die Annahme von lagenförmigem Wachstum von Pt auf SnO_2 rechtfertigt. Mit den gewählten Parametern ergibt sich eine Depositionsrate des Pt auf SnO_2 von $\sim 1,8 \text{ nm/min}$.

Die Detailspektren der Sn 3d und O 1s Rumpfniveau-, sowie der Valenzbandemissionen der mit reinem Ar als Prozessgas hergestellten SnO_2 Schicht stimmen mit denen anderer reduzierter SnO_2 Proben überein (s. Abbildung 10.3). Die für reduziertes SnO_2 typischen Defektzustände, die formal als Sn^{2+} Zustände an der Oberfläche vorliegen, sind im XP-Valenzbandspektrum der unbedeckten Probe als Ausläufer in die Bandlücke zu erkennen (vgl. Abbildung 7.8). Das mit He-I-Anregungsstrahlung gemessene Valenzbandspektrum stimmt ebenfalls mit denen anderer reduzierter SnO_2 Schichten überein (Spektren nicht gezeigt). Aufgrund der zu geringen Oberflächenempfindlichkeit der XPS ist eine Trennung der Sn^{4+} und Sn^{2+} Komponenten in den Sn 3d Emissionen jedoch nicht möglich. Das Valenzbandmaximum der SnO_2 Schicht wurde, wie bereits bei den Ergebnissen der Untersuchungen an verschiedenen SnO_2 Schichten erklärt, durch lineare Extrapolation der rechten Flanke vor dem Hauptmaximum auf den Untergrund bestimmt (vgl. Abbildung 7.8). Für die hergestellte SnO_2 Substratschicht liegt das Valenzbandmaximum bezogen auf das Fermi-niveau bei $E_F - E_{\text{VBM}} = 3,4 \pm 0,05 \text{ eV}$. Unter Berücksichtigung der fundamentalen Bandlücke von SnO_2 von $E_g = 3,54 \text{ eV}$ [202] bedeutet dies, dass das Fermi-niveau

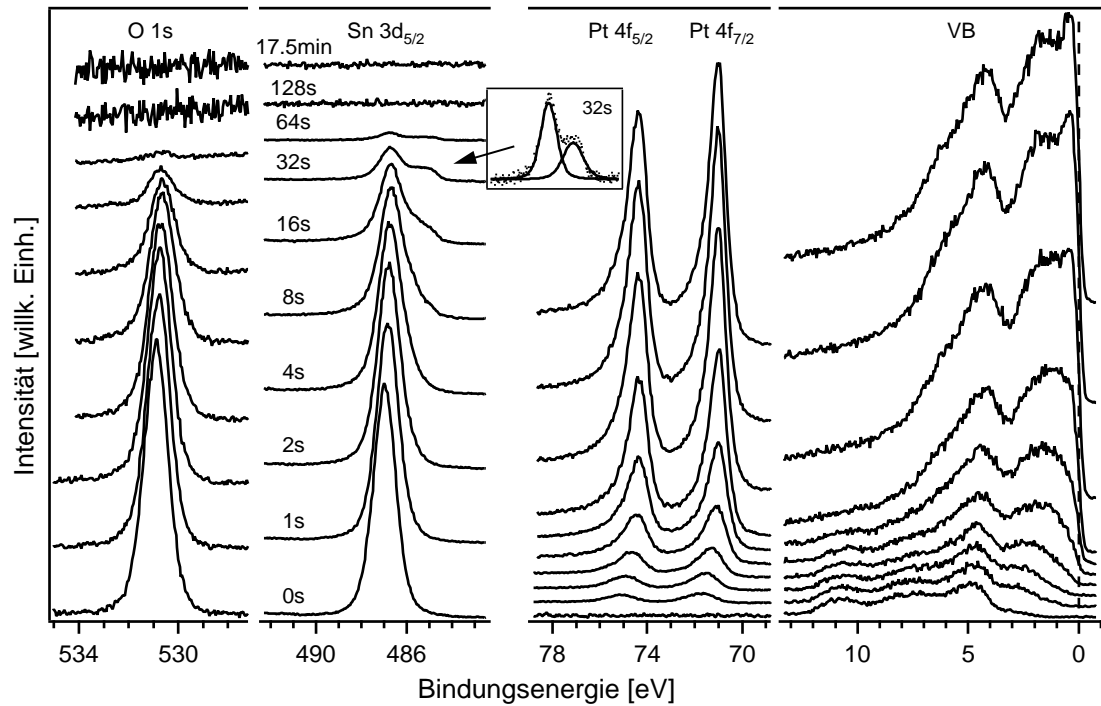


Abbildung 10.3.: Mit hoher Auflösung gemessene Spektren der O 1s, Sn 3d_{5/2} und Pt 4f Emissionen, sowie den Emissionen im Valenzbandbereich von SnO₂, während der Ausbildung der SnO₂/Pt Grenzfläche. Der Einschub zeigt das Sn 3d_{5/2} Spektrum nach 32s Gesamtdepositionsdauer inklusive mathematischer Anpassung mit zwei Komponenten. Alle Spektren wurden mit monochromatischer Al-K α -Strahlung angeregt.

dieser Probe $\sim 0,1$ eV unterhalb des Leitungsbandminimums liegt. Dieser Wert ist vergleichbar mit denen von unter gleichen Bedingungen hergestellten undotierten SnO₂ Schichten (vgl. Abbildung 7.13).

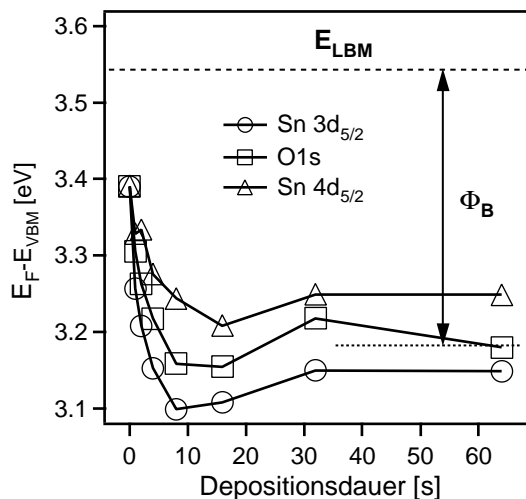
Mit zunehmender Bedeckung des SnO₂ durch Pt wird die Intensität der Substrat-emissionen in Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen abgeschwächt, begleitet von einer entsprechenden Zunahme der Intensität der Pt Emissionen. Für die Linienform und die Halbwertsbreite der O 1s Emission werden keine signifikanten Änderungen festgestellt. Im Gegensatz hierzu tritt für das Sn 3d_{5/2} Rumpfniveau während der Pt Abscheidung eine zusätzliche Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie bezogen auf das Hauptmaximum auf. Wie bereits erwähnt, setzt sich die Hauptkomponente der Sn 3d Emission aus Beiträgen von Sn⁴⁺ und Sn²⁺ Zuständen zusammen. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebung der zusätzlichen Komponente wurde eine mathematische Anpassung der Sn 3d_{5/2} Emissionen mit zwei Voigt-Profilen [220] vorgenommen (s. Einschub in Abbildung 10.3). Der Untergrund wurde dabei mit einer Shirley-Funktion korrigiert

[219]. Die Bindungsenergie der zusätzlichen Komponente beträgt 485 eV, was metallischem Sn entspricht [147]. Das SnO₂ Substrat wird also an der Grenzfläche im Verlauf der Pt Deposition reduziert. Ein ähnliches Verhalten wurde auch von Hanyš et al. während der Abscheidung von Rh auf SnO₂ berichtet [47]. Die Reduktion während der Beschichtung mit Pt wurde auch für andere Oxidmaterialien festgestellt [158, 306]. Als Ursache für die Reduktion des Substrats wird die Freisetzung der Kondensationsenthalpie des Pt auf SnO₂ verantwortlich gemacht [158, 300, 307]. Hierbei sei angemerkt, dass die Kondensationsenthalpie des Pt selbst bei Verwendung der Magnetron-Kathodenzerstäubung deutlich größer ist als die kinetische Energie von Pt Teilchen während der Abscheidung.

Nach dem letzten Abscheidungsschritt mit einer Gesamt-Depositionsdauer von 17,5 min liegt ein dichter, geschlossener Pt Film mit einer Dicke von ~ 32 nm vor. Die Pt 4f Emissionen zeigen eine für Metalle typische asymmetrische Linienform. Die Bindungsenergie des Pt 4f_{7/2} Niveaus liegt bei $71,0 \pm 0,05$ eV, was dem Wert aus der Literatur für metallisches Pt entspricht [147]. Darüber hinaus stimmt die Lage der Fermikante des Pt mit dem unabhängig kalibrierten Nullpunkt der Bindungsenergie-Skala überein. Für eine ausreichend hohe Bedeckung mit Pt ($t \gtrsim 8$ s) wird keine Verschiebung der Pt 4f_{7/2} Emissionen beobachtet. Die konstante Lage der Pt Emissionen bedeutet, dass Bindungsenergie-Verschiebungen durch Röntgen-induzierte Photospannungen, wie sie in solchen Grenzflächenexperimenten auftreten können [158, 308–311], im vorliegenden Fall nicht berücksichtigt werden müssen. Lediglich für sehr niedrige Bedeckungen liegen die Bindungsenergien der Pt 4f_{7/2} Emissionen bei höheren Werten. Aufgrund der sehr geringen Bedeckung des SnO₂ im Sub-Monolagen-Bereich für sehr kurze Pt Depositionszeiten wird die elektronische Struktur des Pt durch den sog. Cluster-Größeneffekt beeinflusst [312]. Ein weiterer möglicher Beitrag zu den höheren Pt-Bindungsenergien könnte hier außerdem eine unvollständige Kompensation des Kontaktpotentials darstellen.

Die Entwicklung der Rumpfniveau-Bindungsenergien im Verlauf der Pt Abscheidung (Sn 4d Spektren nicht gezeigt) ist in Abbildung 10.4 dargestellt. Die Bindungsenergie-Abstände zwischen Rumpfniveau-Emissionen und Valenzbandmaximum für das unbedeckte SnO₂ Substrat wurden hierbei zur besseren Anschaulichkeit abgezogen. Aufgrund der konstanten Bindungsenergie-Differenz zwischen den Rumpfniveaus und dem Valenzbandmaximum eines Halbleiters [155–157], gibt die gewählte Darstellung somit den aus den Rumpfniveau-Emissionen abgeleiteten Verlauf des Fermi-niveaus bezogen auf das Valenzbandmaximum wieder (zur Methodik der Grenzflächen-Analyse mittels PES s. Abschnitt 5.2.7). Alle Rumpfniveau-Emissio-

Abbildung 10.4: Fermi-niveau-Position bezogen auf das Valenzbandmaximum von SnO_2 während der Deposition von Pt. Die Fermi-niveau-Positionen wurden aus verschiedenen Rumpfniveauemissionen des Substrats abgeleitet (Erklärung im Text). Die Position des Leitungsbandminimum E_{LBM} ist unter Berücksichtigung einer fundamentalen Bandlücke des SnO_2 von 3,54 eV [202] eingezeichnet. Der Abstand zwischen Fermienergie und Leitungsbandminimum entspricht der Schottky-Barrierenhöhe Φ_B .



nen zeigen eine nahezu parallele Verschiebung zu niedrigeren Werten, so dass eine starke Grenzflächenreaktion (z.B. Interdiffusion) ausgeschlossen werden kann. Die Abweichungen für kurze Depositionszeiten können dadurch erklärt werden, dass für solch niedrige Bedeckung mit Pt die elektronische Struktur an der Grenzfläche noch nicht vollständig ausgebildet ist (vgl. hierzu auch die Lage und Form der Pt 4f Emissionen in Abbildung 10.3).

Nach einer Depositionsdauer von 32 s, die einer Pt Schichtdicke von ~ 1 nm entspricht, sind keine weiteren Verschiebungen der Bindungsenergien der Substrat-Emissionen zu beobachten. Die Position des SnO_2 Valenzbandmaximum an der Grenzfläche beträgt hier $3,18 \pm 0,1$ eV verglichen mit $3,4 \pm 0,1$ eV für die unbedeckte Substrat-Schicht. Unter Berücksichtigung einer fundamentalen Bandlücke von SnO_2 von 3,54 eV [202] ergibt sich daraus eine Schottky-Barrierenhöhe von $\Phi_B = 0,36 \pm 0,1$ eV. Solch eine geringe Barrierenhöhe hätte keine ausgeprägten gleichrichtenden elektrischen Eigenschaften des SnO_2/Pt Kontakts zur Folge.

10.4. *In situ* Tempern der Grenzfläche

Zur Untersuchung der Eigenschaften des Schottky-Kontakts nach Tempern in oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen wurde ein $\sim 1,4$ nm dicker Pt Film auf einer sauberen SnO_2 Oberfläche abgeschieden. Das Tempern der Probe wurde in 0,5 Pa O_2 (Oxidation) und im UHV (Reduktion) in der Depositionskammer Oxid II des DAISY-MAT durchgeführt. Nach jedem Präparationsschritt wurden XP- und UP-Spektren aufgenommen. Anhand der Übersichtsspektren (nicht gezeigt) kann

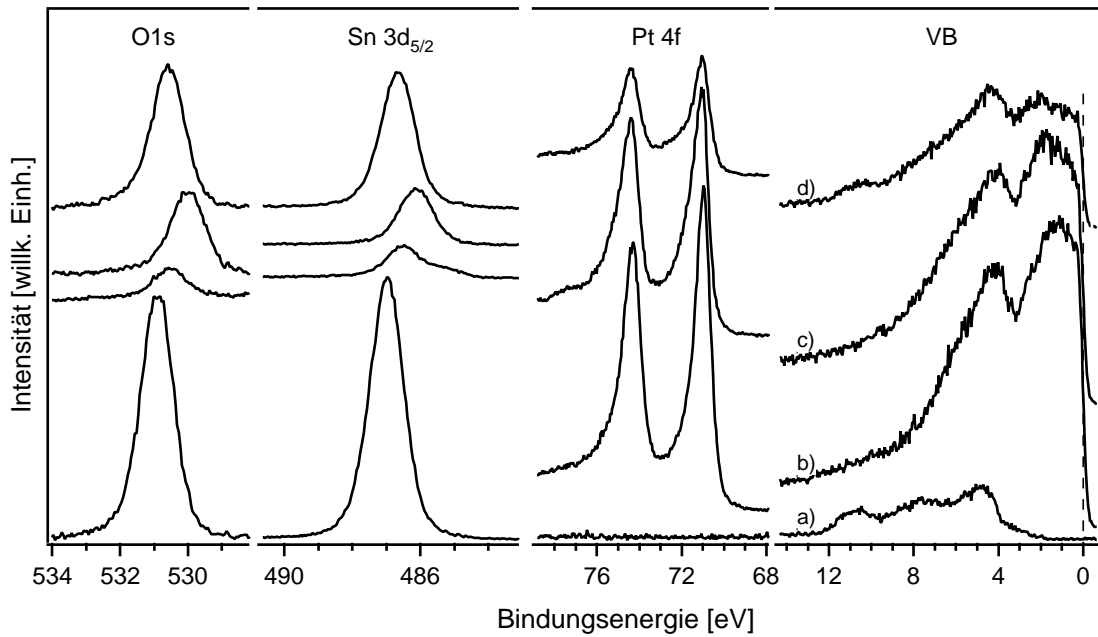


Abbildung 10.5.: Mit hoher Auflösung gemessene Spektren der O 1s, Sn 3d_{5/2} und Pt 4f Emissionen, sowie des Valenzbandbereichs der SnO₂ Substratschicht vor (a) und nach (b) Abscheidung einer ~1,4 nm dicken Pt Schicht, sowie nach anschließendem Tempern des SnO₂/Pt Kontakts in 0,5 Pa O₂ bei 400 °C für 30 min (c) und in UHV (10⁻⁶ Pa Basisdruck) bei 400 °C für 30 min (d). Die Lage der Fermienergie wird durch die gestrichelte Linie angezeigt. Zur Anregung wurde monochromatische Al-K α Strahlung verwendet.

eine Kontamination der Probe während des gesamten Experiments ausgeschlossen werden.

Die Photoelektronenspektren der sauberen, unbedeckten SnO₂ Oberfläche (s. Abbildung 10.5) stimmen gut mit denen des Grenzflächenexperiments (s. Abbildung 10.3) und anderer reduzierter SnO₂ Schichten (s. Abbildung 7.8) überein. Das Valenzbandmaximum dieser SnO₂ Schicht liegt bei $E_F - E_{VBM} = 3,5 \pm 0,1$ eV. Nach der Abscheidung des 1,4 nm dicken Pt Films ist eine starke Abschwächung der Rumpfniveaumissionen des Substrats, begleitet mit einer Verschiebung um 0,4 eV zu kleineren Bindungsenergien, zu beobachten. Die Schottky-Barriere beträgt in diesem Fall somit $\Phi_B = 0,4$ eV, was in guter Übereinstimmung mit dem für das Grenzflächenexperiment bestimmten Wert ist. Die Bindungsenergie der Pt 4f_{7/2} Emission liegt wie beim Grenzflächenexperiment bei $71,0 \pm 0,05$ eV. Darüber hinaus stimmt die Fermikante des Pt mit dem unabhängig kalibrierten Nullpunkt der Bindungsenergie-Skala überein. Wie zuvor tritt auch hier eine metallische Sn Komponente in der Sn 3d_{5/2} Emission nach der Abscheidung des Pt auf.

Nach dem ersten Temper-Schritt in 0,5 Pa O₂ bei 400 °C für 30 min hat sich die

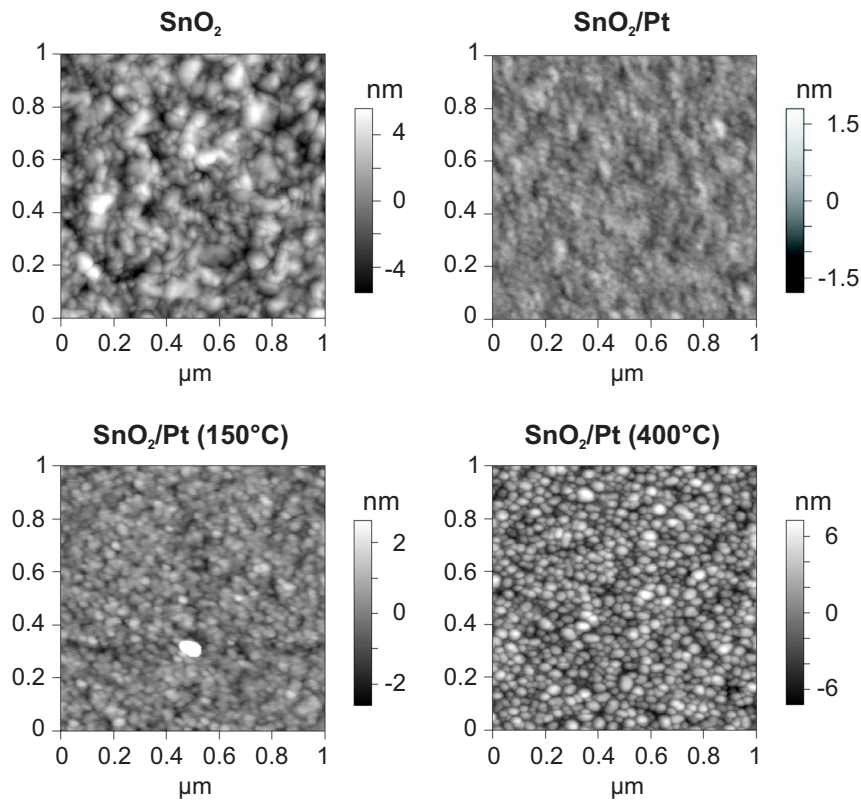


Abbildung 10.6.: AFM Aufnahmen der Oberfläche einer SnO_2 Substratschicht, nach Abscheidung eines $\sim 1,4$ nm dicken Pt Films und nach Heizen der SnO_2/Pt Probe bei 150°C bzw. 400°C .

Intensität der Substratmissionen deutlich erhöht. Gleichzeitig ist ein Abfall der Intensität der Pt Emissionen zu erkennen. Dieses Verhalten kann auf eine Inselbildung des Pt zurückgeführt werden, was eine inhomogene Bedeckung des SnO_2 Substrats zur Folge hat. Ein analoges Verhalten wurde für dünne Pt Filme auf SrTiO_3 beobachtet [158]. Die Inselbildung des Pt bei erhöhten Temperaturen ist auch in den elektrischen Messungen sichtbar (s. Abbildung 10.12).

AFM Aufnahmen der SnO_2/Pt Oberfläche bestätigen eine deutliche Änderung der Morphologie (s. Abbildung 10.6). Die Deposition einer $\sim 1,4$ nm dünnen Pt Schicht führt zu einer deutlichen Reduktion der mittleren quadratischen Rauigkeit von ~ 1 nm des ohnehin schon glatten SnO_2 Substrats auf $\sim 0,3$ nm. Heizen bei 150°C bewirkt bereits eine sichtbare Änderung der Oberflächenmorphologie der SnO_2/Pt Probe mit einer Zunahme der Rauigkeit auf $\sim 0,6$ nm. Für die während des *in situ* Temper-Experiments verwendete Temperatur von 400°C ist eine deutliche Inselbildung des Pt zu erkennen. Die mittlere quadratische Rauigkeit beträgt hier $\sim 2,4$ nm.

Nach dem Tempern in Sauerstoffatmosphäre ist die metallische Komponente in

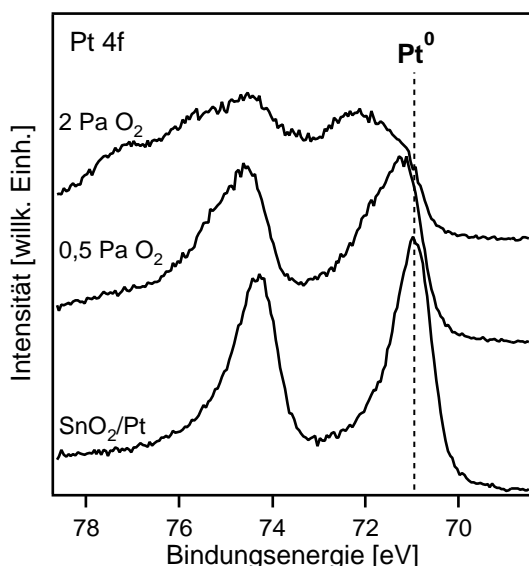


Abbildung 10.7: Pt 4f Spektren der SnO_2/Pt Probe mit $\sim 0,7$ nm dickem Pt Film direkt nach der Abscheidung des Pt, nach anschließendem Tempern bei 400°C in $0,5\text{ Pa O}_2$ für 30 min, sowie in 2 Pa O_2 bei gleicher Temperatur für 40 min. Die gestrichelte Linie zeigt die Bindungsenergie der $4f_{7/2}$ Emission von metallischem Pt an.

der $\text{Sn } 3d_{5/2}$ Linie verschwunden (s. Abbildung 10.5). Das metallische Sn wird also während des Temperns in Sauerstoff oxidiert. Ähnliche Änderungen wurden auch für die SnO_2/Rh Grenzfläche beobachtet [47]. Zusätzlich sind die Pt 4f Emissionen nun asymmetrischer, mit einer erhöhten Intensität auf der Seite größerer Bindungsenergien gegenüber den Hauptmaxima. Die Bindungsenergie der $4f_{7/2}$ Emission hat sich geringfügig zu höheren Werten verschoben. Dies kann durch chemisorbierten Sauerstoff oder durch eine partielle Oxidation der Pt Inseln hervorgerufen werden.

In Abbildung 10.7 sind zum Vergleich die Pt 4f Emissionen einer SnO_2/Pt Probe mit nur $\sim 0,7$ nm dicker Pt Schicht gezeigt. Wie bei der Probe mit der dickeren Pt Schicht, liegt auch hier direkt nach der Abscheidung rein metallisches Pt vor. Tempern der Probe in Sauerstoffatmosphäre führt zu einer deutlichen Oxidation des Pt. Die Pt 4f Emissionen dieser Probe unterscheiden sich nun drastisch von denen der Probe mit dem dickeren Pt Film (vgl. Abbildung 10.5). Eine entsprechend starke Oxidation durch Tempern in Sauerstoffatmosphäre wurde auch für kleine Pt Partikel berichtet [313]. Für ausreichend große Partikel, wie sie vermutlich beim Tempern einer dickeren Pt Schicht entstehen, ist die Bildung von Platinoxid deutlich erschwert. Dieser Vergleich zeigt, dass eine Oxidation von Pt in Photoemissionsspektren deutlich erkennbar ist und für die $\sim 1,4$ nm dicke Pt Schicht auch nach Tempern in Sauerstoff nicht auftritt. Darüber hinaus liegt die Bindungsenergie der Pt $4f_{7/2}$ Emission für die dickere Pt Schicht nach wie vor im Bereich des Literaturwerts für metallisches Pt von $71,0\text{ eV}$ [147].

Die Rumpfniveaumissionen des SnO_2 Substrats verschieben während des Tem-

perschritts in O_2 um 0,5 eV zu kleineren Bindungsenergien, während die des Pt unverändert bleibt. Die Schottky-Barrierenhöhe wird somit von $\Phi_B \approx 0,4$ eV nach der Pt Abscheidung auf $\Phi_B \approx 0,9$ eV nach Tempern in O_2 erhöht.

Nach dem anschließenden Tempern der Probe im UHV (reduzierende Bedingungen) bei 400 °C für 30 min verschiebt die Bindungsenergie der Rumpfniveaumissionen des Substrats um 0,6 eV zu höheren Werten, was eine Verringerung der Barrierenhöhe für Elektronen auf $\Phi_B = 0,3$ eV bedeutet. Gleichzeitig ist eine fortschreitende Inselbildung des Pt zu beobachten, was sich in einer weiteren Erhöhung der Substratmissionen äußert. Die Sn $3d_{5/2}$ Emissionslinie zeigt nur eine Komponente. Die Bildung von metallischem Sn wird nach dem Tempern unter reduzierenden Bedingungen also nicht festgestellt. Möglicherweise ist dies jedoch auch in der zunehmenden Dicke der Pt Inseln begründet. Die Bildung von metallischem Sn an der SnO_2/Pt Grenzfläche kann somit möglicherweise auch aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen nicht beobachtet werden. Wie aus den Messungen unter Verwendung der Hochdruck-PES an der SnO_2/Pt Grenzfläche deutlich wird (s. Abschnitt 10.6), ist dies hier wahrscheinlich der Fall.

Abbildung 10.8 zeigt die UP-Spektren, aufgenommen mit He-I-Strahlung, für die verschiedenen Schritte des Temper-Experiments. Die Form des UP-Spektrums der unbeschichteten SnO_2 Oberfläche stimmt gut mit der Literatur überein, mit den für eine reduzierte Oberfläche typischen Ausläufern in die Bandlücke [33, 90]. Nach der Abscheidung des 1,4 nm dicken Pt-Films ist die deutliche Ausbildung einer Fermikante zu beobachten. Die leichte Oxidation und Inselbildung des Pt ist auch in der Änderung der UP-Spektren sichtbar.

Aus der Bindungsenergie der Sekundärelektronenkante (SEK) ergibt sich eine Austrittsarbeit der reinen SnO_2 Oberfläche von $\phi(\text{SnO}_2) = 4,4 \pm 0,1$ eV. Nach der Abscheidung des Pt wird die Position der SEK durch die Austrittsarbeit des Pt bestimmt. Diese beträgt direkt nach der Deposition $\phi(\text{Pt}) = 5,6 \pm 0,1$ eV. Tempern in O_2 führt zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit des Pt zu $\phi(\text{Pt}) = 6,2 \pm 0,1$ eV. Anschließendes Tempern in UHV verringert die Austrittsarbeit des Pt wieder auf $\phi(\text{Pt}) = 5,6 \pm 0,1$ eV. Die gleiche Erhöhung der Austrittsarbeit um $\sim 0,5$ eV wurde nach der Chemisorption von Sauerstoff auf einer sauberen Pt Oberfläche mittels Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) beobachtet [314]. Die Änderungen der Austrittsarbeit des Pt können daher auf die Chemisorption bzw. Desorption von Sauerstoff auf der Pt Oberfläche zurückgeführt werden.

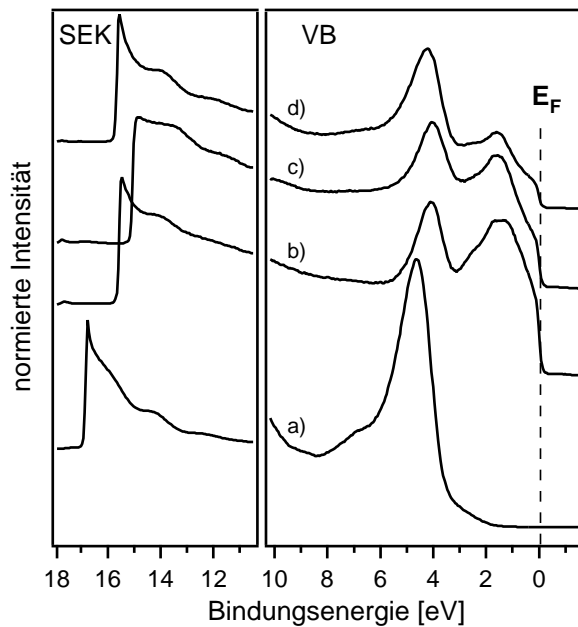


Abbildung 10.8: Mit He-I-Strahlung angeregte UP-Spektren an der Sekundärelektronenkante (SEK) und im Valenzbandbereich (VB) des reinen SnO₂ Substratfilms (a) und nach Abscheidung einer $\sim 1,4$ nm dicken Pt Schicht (b), nach Tempern des SnO₂/Pt Kontakts in 0,5 Pa O₂ bei 400 °C für 30 min (c) und in UHV (10^{-6} Pa Basisdruck) bei 400 °C für 30 min (d). Die Bindungsenergie Null entspricht der Fermienergie E_F .

10.5. Elektrische Eigenschaften des SnO₂/Pt Kontakts

Mit Hilfe von XPS und UPS Untersuchungen werden zwei verschiedene Barrierenhöhen an der SnO₂/Pt Grenzfläche gefunden. Für die reduzierte Grenzfläche beträgt diese $\sim 0,4$ eV, während im oxidierten Zustand eine Barriere von $\sim 0,9$ eV vorliegt.

Eine Barriere an der Oxid/Metall-Grenzfläche sollte zu einer gleichrichtenden Strom-Spannungs-Charakteristik führen. Im einfachsten Modell, unter der Annahme reiner thermischer Emission von Ladungsträgern über die Barriere, kann die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (j-U-Kennlinie) einer solchen Schottky-Diode wie folgt beschrieben werden:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left(\frac{qU}{kT} \right) - 1 \right\} \quad (10.1)$$

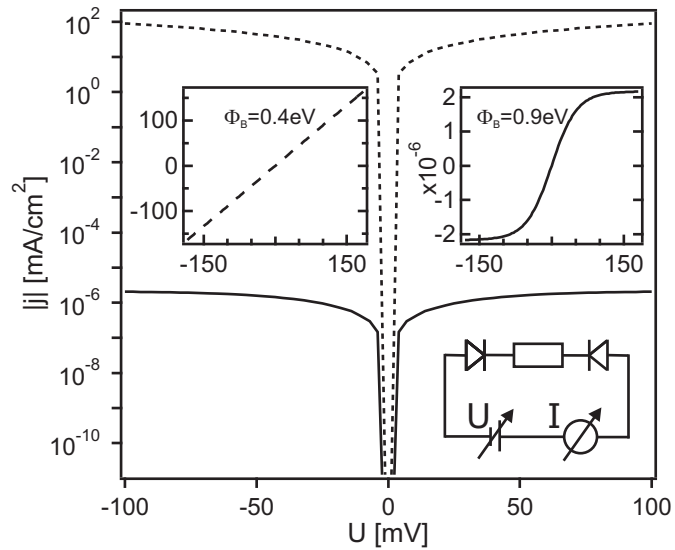
Hierbei steht q für die Elementarladung, k ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die Sperr-Sättigungs-Stromdichte j_0 wird im Falle thermischer Emission über die Barriere angegeben durch:

$$j_0 = A^* T^2 \exp \left(-\frac{\Phi_B}{kT} \right) \quad (10.2)$$

mit A^* als effektiver Richardson-Konstante [32].

Abbildung 10.9:

Berechnete Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für entgegengesetzt geschaltete SnO_2/Pt Dioden (engl. *back-to-back diode configuration*) unter der Annahme reiner thermischer Emission über die Barriere für $\Phi_B=0,4\text{ eV}$ (gestrichelte Linien) und $\Phi_B=0,9\text{ eV}$ (durchgezogene Linien) und eines Serienwiderstands von $1\ \Omega/\text{cm}^2$. Die eingeschobenen Graphen zeigen die Kennlinien in linearer Auftragung. Das Ersatzschaltbild des Stromkreises ist im rechten unteren Bildabschnitt gezeigt.



Die Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik eines Halbleiters mit Metallkontakten wird gewöhnlich in der 2-Punkt-Elektroden-Anordnung durchgeführt. In diesem Fall erfolgt der Stromtransport durch eine Metall/Halbleiter- und Halbleiter/Metall-Grenzfläche. Im vorliegenden Fall sind dies die Grenzflächen Pt/SnO_2 und SnO_2/Pt . Für ausreichend große Barrierenhöhen führt diese gegeneinander geschaltete Anordnung zweier Schottky-Dioden zu einer S-förmigen Stromdichte-Spannungs-Kennlinie, da immer einer der Schottky-Kontakte in Sperrrichtung polarisiert ist und somit den elektrischen Stromtransport blockiert. Kommerzielle Gassensoren werden ebenfalls typischerweise in der 2-Punkt-Kontakt-Anordnung betrieben [6, 41].

Abbildung 10.9 zeigt die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien für zwei gegeneinander geschaltete Schottky-Dioden (engl. *back-to-back diode configuration*) für verschiedene Barrierenhöhen. Die gezeigten Kennlinien wurden mit Hilfe des Programms SCAPS (*solar cell capacitance simulation program*) berechnet. Im Detail ist dieses Programm in [315–317] und darin enthaltenen Referenzen beschrieben. Das Programm berechnet die Bandanpassung von Halbleiter/Halbleiter- bzw. Halbleiter/Metall-Grenzflächen unter Angleichung der Vakuum-Niveaus der Materialien (Anderson-Modell). Zur Berücksichtigung des Grenzflächendipols, der in der Regel an realen Halbleiter/Metall-Grenzflächen vorhanden ist, mussten die Austrittsarbeiten der Materialien daher so gewählt werden, dass die Barrierenhöhen an der Grenzfläche entsprechend 0,4 bzw. 0,9 eV betrugen. Die Kennlinien wurden unter der Annahme reiner thermischer Emission von Ladungsträgern über die Barriere und eines Serienwiderstands von $1\ \Omega\text{cm}^2$ berechnet.

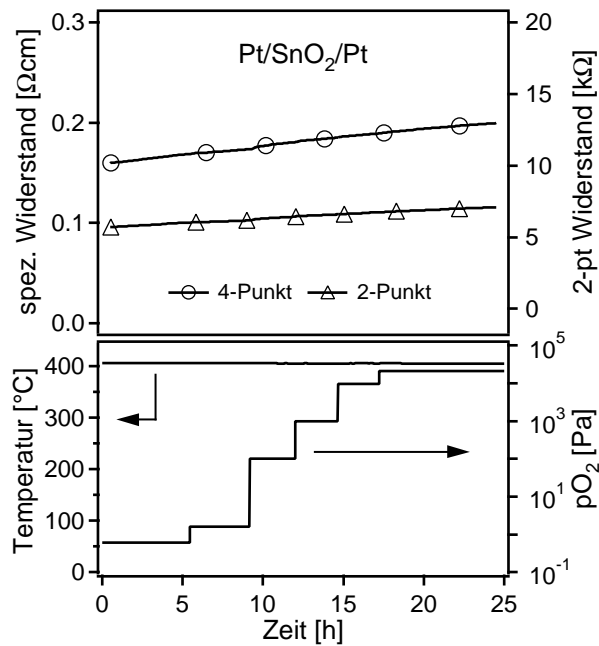


Abbildung 10.10: Verlauf des spezifischen Widerstands (4-Punkt-Messung) und des 2-Punkt-Widerstands der $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{Pt}$ Kontaktabfolge bei einer Temperatur von 400°C nach Variation des Sauerstoffdrucks $p\text{O}_2$. Zur besseren Übersichtlichkeit ist im oberen Graph nur jeder 50. Datenpunkt mit einem Symbol versehen.

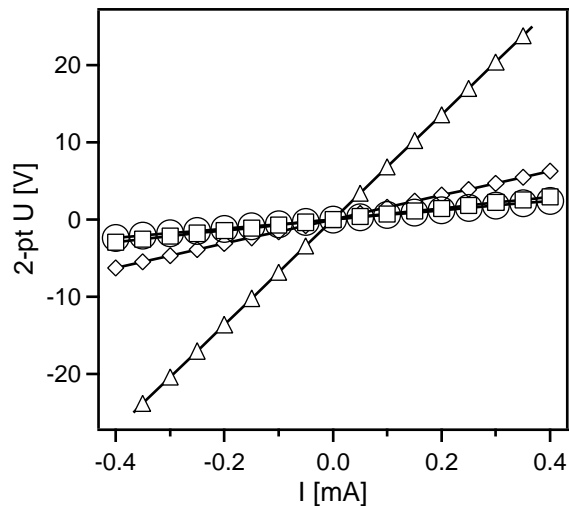
Für eine Barrierenhöhe von $\Phi_B=0,9\text{ eV}$, wie sie an der oxidierten SnO_2/Pt Grenzfläche vorliegt, wird ein deutlich sperrendes Verhalten beobachtet. Demgegenüber wird für die niedrigere Barrierenhöhe von $\Phi_B=0,4\text{ eV}$ praktisch kein Einfluss festgestellt, die Kennlinie wird hier durch den Serienwiderstand dominiert und zeigt ein im Wesentlichen ohmsches Verhalten. Für viele Anwendungen, wie z.B. oxidische Gassensoren, bei denen ein guter Stromtransport benötigt wird, sind solch niedrige Barrieren erwünscht.

Abbildung 10.10 zeigt den zeitlichen Verlauf des Widerstands (2-Punkt-Messung) der SnO_2 Probe mit Pt Kontakten und deren spezifische elektrische Leitfähigkeit (4-Punkt-Messung) bei einer konstanten Temperatur von 405°C und verschiedenen Sauerstoffdrücken. Für beide Messgrößen ist eine langsame schwache Zunahme mit der Zeit zu beobachten. Dieser Effekt entspricht dem für SnO_2 Gassensoren wohl-bekannten Drift-Phänomen (s. z.B. [52, 57]).

Sowohl 2-Punkt- als auch spezifischer Widerstand zeigen praktisch keinen Einfluss des Sauerstoffdrucks. Die zeitliche Änderung beider Messgrößen erfolgt nahezu parallel. Die simultane Messung des Seebeck-Koeffizienten (hier nicht gezeigt) deutet darauf hin, dass die beobachtete leichte Zunahme von spezifischem und 2-Punkt-Widerstand mit der Zeit im Wesentlichen auf eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration der SnO_2 Schicht zurückzuführen ist.

Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien der $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{Pt}$ Kontaktabfolge bei 405°C Proben temperatur bei verschiedenen Sauerstoffdrücken sind in Abbildung

Abbildung 10.11: Verlauf der 2-Punkt-Spannung in Abhängigkeit der Stromstärke I der $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{Pt}$ Kontaktabfolge bei Raumtemperatur in $0,6 \text{ Pa O}_2$ (Dreiecke), bei 245°C in $0,6 \text{ Pa O}_2$ (Rauten), 405°C in $0,6 \text{ Pa O}_2$ und bei 405°C in $2 \cdot 10^4 \text{ Pa O}_2$ (Quadrate).



10.11 dargestellt. Alle Kennlinien zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Stromstärke I und der Spannung U . Dieses Verhalten ist typisch für einen ohmschen Kontakt. Selbst unter stark oxidierenden Bedingungen ist kein gleichrichtendes Verhalten in der Kennlinie zu beobachten. Die unterschiedlichen Steigungen der linearen Kennlinien spiegeln lediglich den sich ändernden Widerstand der SnO_2 Schicht wider. Dieser ist für die Probe bei Raumtemperatur am größten. Mit zunehmender Temperatur steigt die Ladungsträgerbeweglichkeit des SnO_2 an (vgl. Abbildung 8.2), was den sinkenden Widerstand der Probe bewirkt. Ein Einfluss der Schottky-Barriere, der anhand der berechneten Kennlinien unter Verwendung der mit PES bestimmten Barrierenhöhen des SnO_2/Pt Schottky-Kontakts (s. Abbildung 10.9) zu erwarten wäre, wird nicht festgestellt. Auf diese Diskrepanz wird in Abschnitt 10.7 eingegangen.

Inselbildung

Die in Abschnitt 10.4 beschriebene Inselbildung von Pt auf SnO_2 wurde zusätzlich mittels elektrischer Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Hierzu wurde eine SnO_2 Schicht mit einem $\sim 1,5 \text{ nm}$ dünnen homogenen Pt Film beschichtet. Die Messungen erfolgten ebenfalls in der van-der-Pauw-Geometrie unter Verwendung des elektrischen Relaxations-Aufbaus. Abbildung 10.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit der SnO_2/Pt Probe während des Aufheizens in reiner Ar Atmosphäre ($0,6 \text{ Pa}$ Sauerstoffpartialdruck). Für niedrige Temperaturen beträgt die Leitfähigkeit der Probe mehr als 60 S/cm . Dieser Wert liegt weit über der Leitfähigkeit von undotiertem SnO_2 von typischerweise maximal $\sim 0,5 \text{ S/cm}$. Die Leitfähigkeit der Probe wird hier also im Wesentlichen durch den dünnen Pt Film bestimmt. Ab

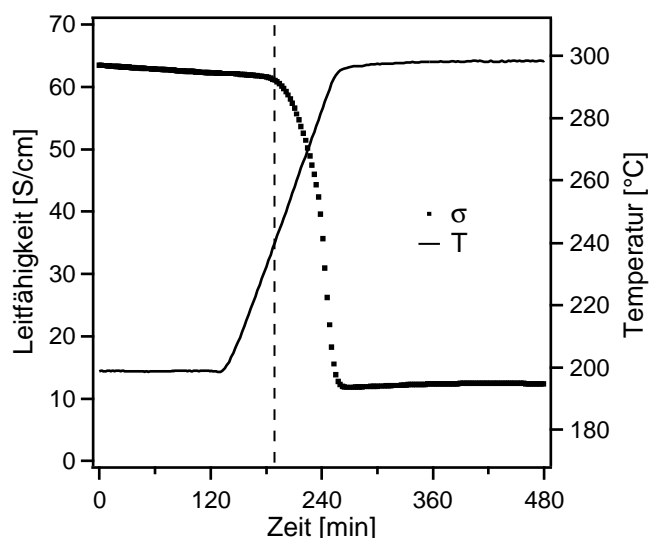


Abbildung 10.12: Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit einer mit 1,5 nm Pt beschichteten SnO_2 Probe während Temperaturerhöhung in reiner Ar Atmosphäre ($\sim 0,6 \text{ Pa O}_2$). Der steile Abfall der Leitfähigkeit wird durch die ab $\sim 240^\circ\text{C}$ verstärkt auftretende Inselbildung von Pt auf SnO_2 hervorgerufen.

einer Temperatur von $\sim 240^\circ\text{C}$ ist ein steiler Abfall der Leitfähigkeit zu beobachten. Dieser wird auf die Inselbildung des Pt bei erhöhter Temperatur zurückgeführt, was zu einer unvollständigen Bedeckung des SnO_2 führt. Diese Beobachtungen sind konsistent mit den Ergebnissen der AFM Untersuchungen (s. Abbildung 10.6) sowie PES Messungen (s. Abbildung 10.5) an getemperten SnO_2/Pt Proben. Die Leitfähigkeit sinkt jedoch nicht auf den Wert unbeschichteter SnO_2 Proben ab. Dies deutet darauf hin, dass auch nach dem Heizen noch leitfähige Pfade (Perkolation) in der Pt Schicht bestehen bleiben.

10.6. Hochdruck-Photoelektronenspektroskopie

Aufbauend auf den *in situ* Temper-Experimenten wurde eine Echtzeituntersuchung der Veränderungen an der SnO_2/Pt Grenzfläche in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks mittels Hochdruck-PES am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin durchgeführt.

Da die Probe während des Transports Luft ausgesetzt war, sind im Übersichtsspektrum der unbehandelten SnO_2/Pt Probe Kontaminationen in Form der C 1s Emission zu beobachten (s. Abbildung 10.13). Heizen der Probe bei 100°C in 10 Pa Sauerstoffatmosphäre führt zu einer Entfernung der Kohlenstoff-Kontaminationen, was durch das Verschwinden der C 1s Emission im Übersichtsspektrum angezeigt wird. Durch die Anregung von Photoelektronen des Sauerstoffs in der Gasphase ist in den O 1s Emissionen ab einem Sauerstoffdruck von 10 Pa eine zusätzliche

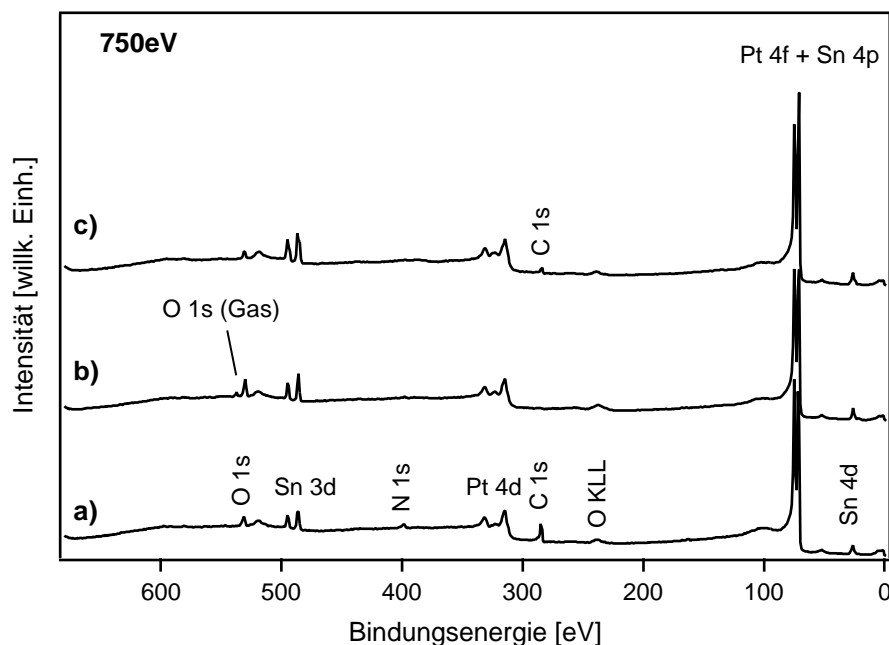


Abbildung 10.13.: Übersichtsspektren der SnO_2 Probe mit $\sim 1,5$ nm dicker Pt Deckschicht bei Raumtemperatur und 10^{-5} Pa Restgasdruck direkt nach Einschleusen in die Messzelle (a), bei 100°C in 10 Pa O_2 (b) und bei 100°C in 10^{-5} Pa Restgas-Atmosphäre (c). Die Spektren wurden mit 750 eV Anregungsenergie aufgenommen. Bei 10 Pa O_2 Druck werden auch O 1s Emissionen des Gases angeregt (s. zusätzliche Linie in Spektrum b)).

Komponente zu erkennen. Für niedrigere Sauerstoffdrücke wird diese Komponente nicht beobachtet (s. auch Abbildung 10.15).

Im Übersichtsspektrum der SnO_2/Pt Probe bei 100°C unter UHV (Basisdruck der Messkammer $\sim 10^{-5}$ Pa) taucht die C 1s Emissionslinie wieder auf. Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine Verunreinigung der Messkammer bedingt, die häufig zur Untersuchung organischer Materialien eingesetzt wird. Bei niedrigen Drücken und nicht zu hohen Temperaturen können daher Kohlenwasserstoffe auf der Probenoberfläche adsorbieren. Die leichte Verunreinigung wird jedoch nicht als problematisch angesehen, da diese lediglich an der Oberfläche des Pt vorliegt. Die Grenzflächenpotentiale sind jedoch unabhängig von der Oberfläche und werden daher durch mögliche Adsorbat-Kontaminationen nicht beeinflusst. Der effektive Sauerstoffpartialdruck im Basisdruck der Kammer (Restgas) wird dadurch aber extrem abgesenkt. Es sei noch angemerkt, dass während der Messungen eine maximale Temperatur von 150°C verwendet wurde, was deutlich unterhalb der Temperatur liegt, bei der eine ausgeprägte Inselbildung des $\sim 1,5$ nm dicken Pt Films und eine daraus resultierende möglicherweise großflächige unvollständige Bedeckung des SnO_2 stattfindet (s. hierzu auch Abbildungen 10.6 und 10.12).

10.6.1. Chemische Veränderungen an der SnO_2/Pt Grenzfläche

Ausgehend von oxidierenden Bedingungen in 10 Pa O_2 bei 100 °C wurde der Sauerstoffdruck in der Messkammer schrittweise auf UHV Bedingungen (10^{-5} Pa) erniedrigt und währenddessen Photoelektronenspektren der SnO_2/Pt Probe aufgenommen.

Abbildung 10.14 zeigt die Sn $3d_{5/2}$ Emissionslinien im Verlauf der Reduktion und Oxidation der Grenzfläche bei 100 bzw. 150 °C (Reduktion bei 150 °C nicht gezeigt). In der Ausgangssituation bei 10 Pa O_2 werden lediglich die beiden Oxid-Komponenten des Sn beobachtet. Aufgrund der besseren Oberflächenempfindlichkeit der Hochdruck-PES mit Synchrotron-Strahlung als Anregungsquelle gegenüber der XPS (Al- $K\alpha$ -Anregung) ist hier eine Trennung zwischen Sn^{4+} und Sn^{2+} möglich, was die Asymmetrie der Emissionslinie erklärt. Die metallische Sn-Komponente, die nach der Abscheidung des Pt generell vorhanden ist, tritt hier nicht mehr auf. Das metallische Sn ist somit bereits bei 100 °C aufoxidiert worden. Jedoch ist die SnO_2/Pt Grenzfläche bei 100 °C nicht vollständig oxidiert, was durch das zusätzliche Auftreten von Sn^{2+} angezeigt wird.

Zur Reduktion der Grenzfläche wurde die Sauerstoffzufuhr unterbrochen, so dass der Sauerstoffdruck entsprechend der Pumpleistung der Messkammer zurückgeht. Daher ist hier keine eindeutige Zuordnung der Spektren zu Sauerstoffdrücken möglich. Die Veränderungen an der Grenzfläche laufen jedoch praktisch instantan mit der Druckänderung ab (vgl. auch Abbildung 10.18). Während der Erniedrigung des Sauerstoffdrucks wird eine metallische Sn Komponente beobachtet, deren Intensität graduell zunimmt. Aufgrund der deutlich besseren Oberflächenempfindlichkeit der verwendeten Synchrotron-PES gegenüber der XPS ist die metallische Sn Komponente hier deutlich stärker ausgeprägt (vgl. hierzu Abbildung 10.5). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass das metallische Sn direkt an der SnO_2/Pt Grenzfläche gebildet wird.

Zur Oxidation der Grenzfläche wurde der Sauerstoffdruck schrittweise und definiert erhöht. Hier kann jedem Spektrum ein entsprechender Sauerstoffdruck zugeordnet werden. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass 10^{-5} Pa Restgasdruck aufgrund des ausgeprägten Wasserstoffhintergrunds einem deutlich niedrigeren Sauerstoffpartialdruck entspricht (stark reduzierende Bedingungen). Nach Erhöhung des Sauerstoffdrucks (Oxidation, Abbildung 10.14) verschwindet die metallische Komponente wieder. Die SnO_2/Pt Grenzfläche kann also bereits bei 100 °C reversibel oxidiert und reduziert werden.

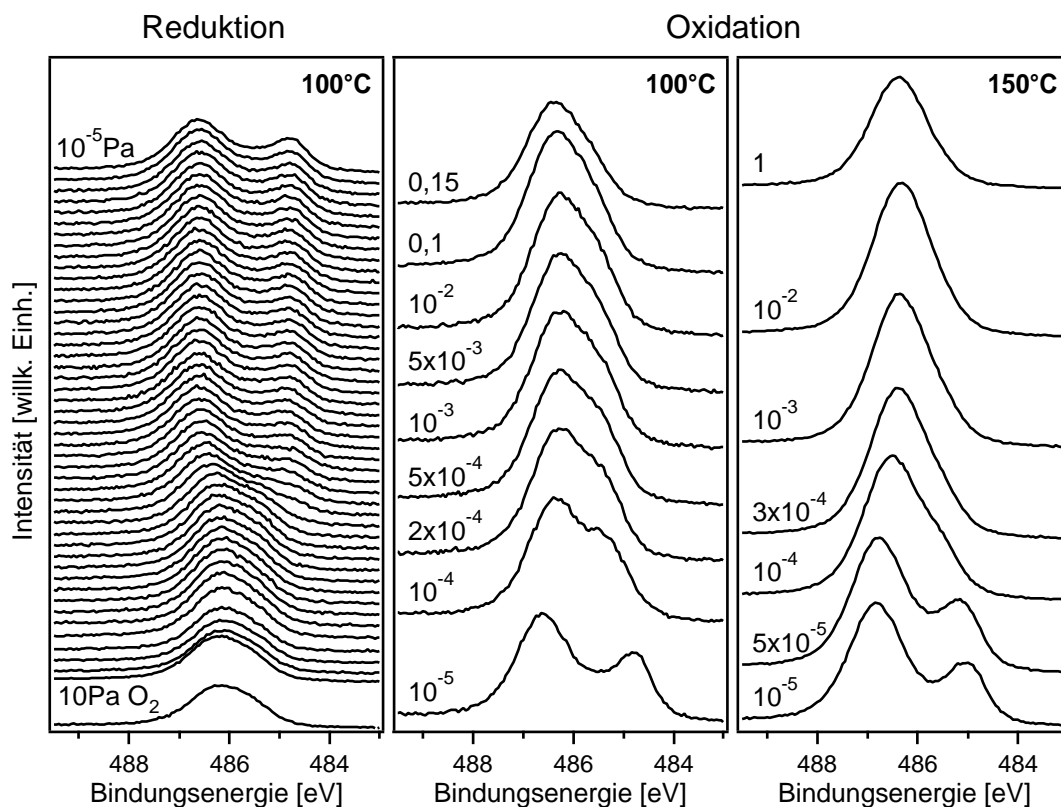


Abbildung 10.14.: Sn $3d_{5/2}$ Emissionen während der Reduktion der SnO_2/Pt Probe bei 100°C , sowie der schrittweisen Oxidation bei 100 und 150°C . 10^{-5} Pa entsprechen dem Restgasdruck, alle übrigen Drücke (in Pa) dem jeweiligen Sauerstoffdruck in der Messkammer. Als Anregungsenergie wurden 750 eV verwendet. Die Aufnahme eines Spektrum dauerte $\sim 20\text{ s}$. Das unterste Spektrum zeigt jeweils die Anfangs-, das oberste die Endbedingung.

Das Oxidationsverhalten der Grenzfläche bei 100°C weist deutliche Unterschiede gegenüber dem bei 150°C auf. In der Ausgangssituation bei 10^{-5} Pa Restgasdruck zeigen die Sn $3d_{5/2}$ Spektren für beide Temperaturen noch eine gute Übereinstimmung mit einer ausgeprägten metallischen Sn Komponente. Während der schrittweisen Erhöhung des Sauerstoffdrucks findet jedoch die Oxidation der Grenzfläche bei 150°C deutlich früher statt. Darüber hinaus sind die Sn $3d_{5/2}$ Spektren der oxidierten Grenzfläche bei 150°C wesentlich symmetrischer als bei 100°C . Hier liegt praktisch nur noch Sn^{4+} an der Grenzfläche vor, während bei 100°C noch ein deutlicher zusätzlicher Beitrag von Sn^{2+} zu erkennen ist. Aufgrund der höheren Temperatur ist anscheinend eine stärkere Oxidation der Grenzfläche möglich. Die Oxidation des Sn bzw. SnO_2 an der SnO_2/Pt Grenzfläche erfolgt bereits bei äußerst niedrigen Sauerstoffdrücken.

Die O $1s$ und Pt $4f$ Emissionen der SnO_2/Pt Probe während des Oxidations-

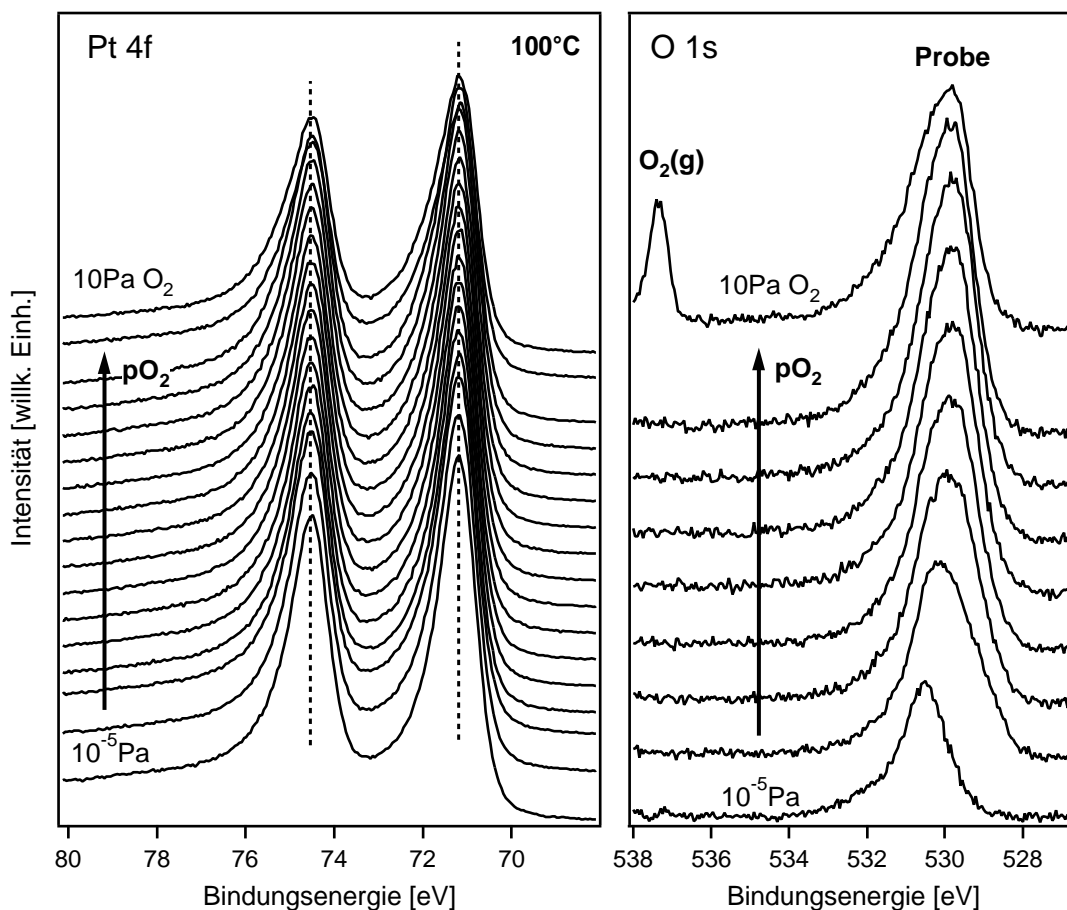
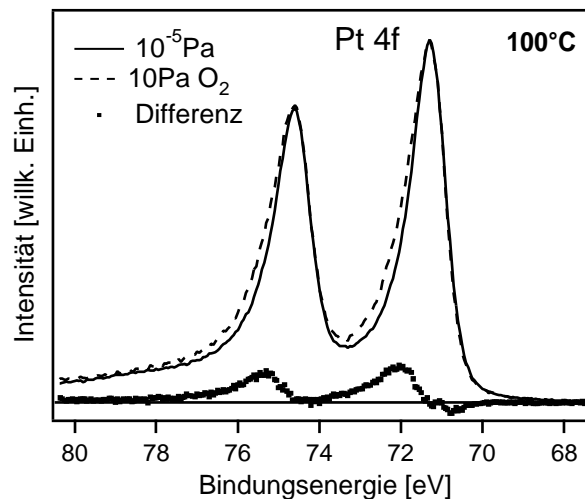


Abbildung 10.15.: Pt 4f und O 1s Emissionen der SnO_2/Pt Probe bei 100°C für verschiedene Sauerstoffdrücke. Der Sauerstoffdruck wurde schrittweise vom Basisdruck der Messkammer (10^{-5} Pa) auf ~ 10 Pa O_2 erhöht (vgl. Abbildung 10.18, rechts). Die zusätzliche Komponente bei höheren Bindungsenergien im O 1s Spektrum bei 10 Pa Sauerstoffdruck geht auf Emissionen des O_2 der Gasphase zurück.

Experiments bei 100°C sind in Abbildung 10.15 gezeigt. Die O 1s Emissionen weisen zu jeder Zeit eine deutliche Asymmetrie auf. Für einen Sauerstoffdruck von 10 Pa werden zusätzlich Emissionen der Gasphase beobachtet. Insgesamt ist eine Zunahme der O 1s Intensität mit steigendem Sauerstoffdruck zu beobachten. Verlässliche Aussagen über die chemischen bzw. elektronischen Veränderungen an der Grenzfläche sind jedoch anhand des O 1s Niveaus nicht möglich, da mehrere oxidische Komponenten und Adsorbate zur Linienform und Intensität beitragen.

Für die Intensität der Pt 4f Emission wird mit steigendem Sauerstoffdruck ein leichter Rückgang beobachtet, der neben der Bildung von Sauerstoff-Adsorbaten auch auf die zunehmende Häufigkeit von Stößen der Photoelektronen mit Gasatomen

Abbildung 10.16: Pt 4f Emissionen der SnO_2/Pt Probe bei 100°C unter $\sim 10^{-5}\text{ Pa}$ Restgasdruck (durchgängige Linie) und unter $\sim 10\text{ Pa O}_2$ (gestrichelte Linie), sowie die Differenz aus beiden Spektren (Punkte). Die Intensität beider Spektren wurde auf die gleiche Peak-Höhe normiert.



bei steigendem Druck zurückzuführen ist. Eine Inselbildung des Pt findet hier mit großer Wahrscheinlichkeit noch nicht statt. Die Linienform der Pt 4f Emission ändert sich während der Oxidation der Grenzfläche nur schwach. In den Differenzspektren ist ein kleiner Beitrag einer weiteren Komponente bei höheren Bindungsenergien zu erkennen. Pt-Oxide zeigen jedoch eine deutlich größere chemische Verschiebung [313]. Eine alternative Erklärung für die leichte Änderung der Linienform wäre die Bildung von *subsurface oxygen* in der Pt Schicht [318]. Dies hätte, aufgrund des dadurch hervorgerufenen negativen Oberflächendipols, eine Verringerung der Austrittsarbeit des Pt zur Folge. Im Widerspruch hierzu wurde jedoch eine Erhöhung der Austrittsarbeit des Pt von $\sim 0,5\text{ eV}$ nach Tempern in Sauerstoffatmosphäre während der *in situ* Untersuchung der Grenzfläche (vgl. Abbildung 10.8) beobachtet. Wenngleich die Bildung von *subsurface oxygen* damit nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, erscheinen Sauerstoff-Adsorbate auf der Pt-Oberfläche als wahrscheinlichste Ursache für die zusätzliche Komponente in den Pt 4f Spektren unter oxidierenden Bedingungen. Ein weiterer Beitrag zur Steigerung der Halbwertsbreite der Pt 4f Emission lässt sich auf die Zunahme inelastischer Streuprozesse der Photoelektronen bei steigendem Druck in der Messkammer zurückführen. Insgesamt liegt das Pt auf dem SnO_2 Substrat also nach wie vor fast ausschließlich metallisch vor, wofür auch die Lage des Hauptmaximums der Pt $4f_{7/2}$ Emission bei dem für metallisches Pt typischen Wert von $71,0\text{ eV}$ Bindungsenergie spricht [147].

Während der Reduktion der SnO_2/Pt Grenzfläche, bei der metallisches Sn gebildet wird, findet also keine entsprechende Oxidation des Pt als Gegenreaktion statt. Das bedeutet, dass der während der Reduktion frei werdende Sauerstoff von der Grenzfläche weg transportiert werden und desorbieren muss. Entsprechend muss

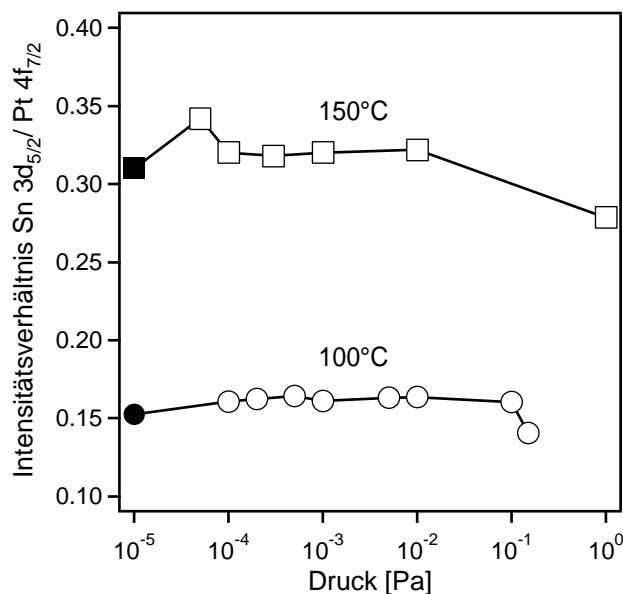


Abbildung 10.17: Sn $3d_{5/2}$ /Pt $4f_{7/2}$ Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit des Drucks bei 100 und 150°C. Bis auf den Restgasdruck von 10^{-5} Pa geben alle Werte auf der Abszisse den Sauerstoffdruck an. Die Intensitäten wurden durch Integration der Spektren nach Korrektur des Untergrunds nach Shirley [219] bestimmt.

zur Oxidation der Grenzfläche ein Sauerstofftransport in die entgegengesetzte Richtung erfolgen (s. Abbildung 10.22). Bei der vergleichsweise niedrigen Temperatur von 100°C liegt hier ein weitgehend geschlossener² Pt Film auf dem SnO_2 Substrat vor. Ein möglicher Mechanismus wäre in diesem Fall die Diffusion durch die Pt Schicht. Alternativ könnte der Transport auch entlang der SnO_2 /Pt Grenzfläche bzw. durch mikroskopische Defekte („Löcher“, Korngrenzen) in der Pt Schicht zur Drei-Phasengrenze stattfinden.

In Abbildung 10.17 sind die Intensitätsverhältnisse der Sn $3d_{5/2}$ und Pt $4f_{7/2}$ Emissionen in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks bei 100 und 150°C dargestellt. Für den Basisdruck der Messkammer ist der effektive Sauerstoffdruck aufgrund des Wasserstoffhintergrunds im Restgas allerdings deutlich niedriger als 10^{-5} Pa. Für beide Temperaturen ist keine signifikante Variation des Intensitätsverhältnisses zu beobachten. Eine prinzipiell mögliche Diffusion von Sn an die Pt-Oberfläche bzw. Legierung des Pt kann demnach ausgeschlossen werden. Die Oxidation und Reduktion des Sn findet direkt an der SnO_2 /Pt Grenzfläche statt. Bei 150°C ist das Intensitätsverhältnis von Sn zu Pt etwa einen Faktor Zwei höher als bei 100°C. Dies korreliert mit der Änderung der Oberflächenmorphologie, die auch mittels AFM beobachtet wird (vgl. Abbildung 10.6). Eine ausgeprägte Inselbildung des Pt, wie sie beim *in situ* Tempern bei 400°C festgestellt wurde (s. Abschnitt 10.4), hätte jedoch eine wesentlich stärkere Veränderung des Intensitätsverhältnisses zur

²Kleinste „Löcher“ in der äußerst dünnen Pt Schicht können anhand der AFM Aufnahmen (s. Abb. 10.6) nicht ausgeschlossen werden. Hierfür wäre eine atomare Auflösung der Film-morphologie nötig. Der vorliegende Pt Film muss daher nicht zwingend auf atomarer Ebene homogen dicht sein.

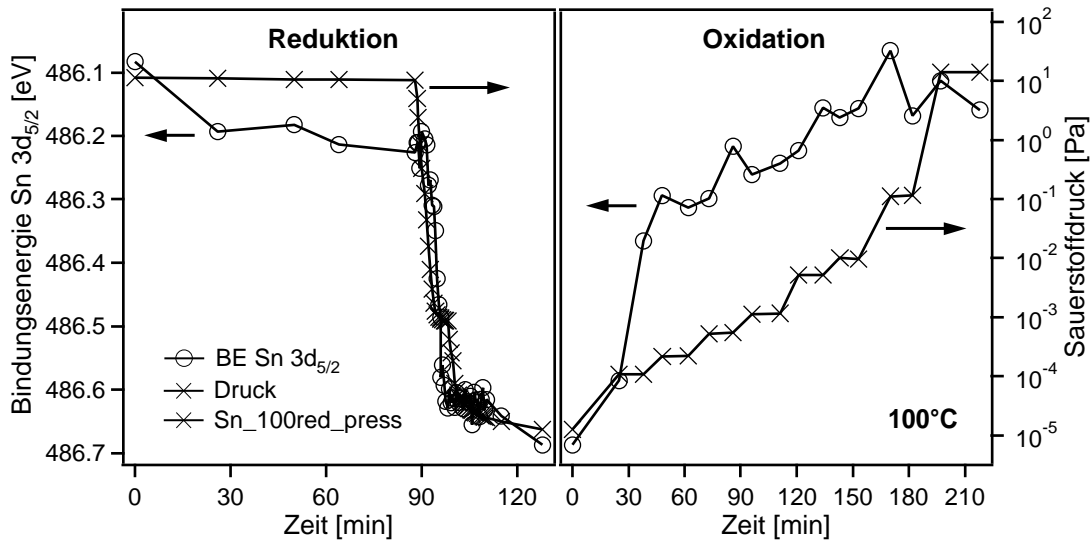


Abbildung 10.18.: Zeitlicher Verlauf der Bindungsenergie des Sn $3d_{5/2}$ Niveaus der SnO_2/Pt Probe für verschiedene Sauerstoffdrücke in der Messzelle bei einer Proben temperatur von 100°C . Der Atmosphärendruck wurde zwischen dem Restgasdruck der Messkammer von $\sim 10^{-5}$ Pa (reduzierend) bis ~ 10 Pa O_2 (oxidierend) variiert.

Folge. Es ist daher davon auszugehen, dass das SnO_2 Substrat auch bei 150°C noch weitgehend homogen durch Pt bedeckt ist.

10.6.2. Änderung der Barrierenhöhe

Neben den chemischen Änderungen an der Grenzfläche, die einen Einfluss auf die Form der Sn $3d_{5/2}$ Emission haben, ist auch eine Bindungsenergieverschiebung in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks in der Messzelle zu beobachten (s. Abbildung 10.14). Entsprechend ändert sich wegen der konstanten Bindungsenergie des Pt die Barrierenhöhe Φ_B an der SnO_2/Pt Grenzfläche.

Die zeitliche Änderung der Sn $3d_{5/2}$ Bindungsenergie zusammen mit dem Verlauf des Sauerstoffdrucks bei 100°C für die Reduktion bzw. Oxidation ist in Abbildung 10.18 dargestellt. Wie bereits erwähnt, ist eine eindeutige Zuordnung der Bindungsenergien zu definierten Sauerstoffdrücken erschwert, da sich der Druck entsprechend des Pumpens der Messkammer ändert. Dennoch ist eine deutliche Druckabhängigkeit der Bindungsenergie der Sn $3d_{5/2}$ Emission zu beobachten. Diese ändert sich praktisch instantan mit dem Sauerstoffdruck.³ Für das Oxidations-Experiment ist eine Zuordnung der Bindungsenergien zu schrittweise eingestellten definierten

³Die Messung eines Sn $3d_{5/2}$ Spektrum dauerte ~ 20 s.

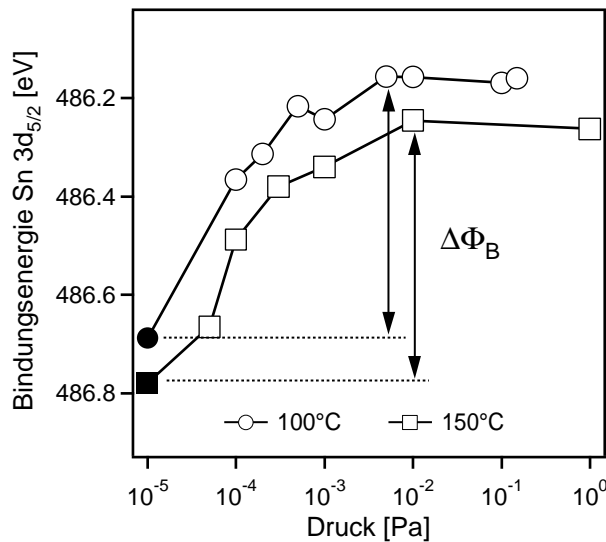


Abbildung 10.19: Bindungsenergie der Sn 3d_{5/2} Emission der SnO₂/Pt Probe in Abhängigkeit des Drucks bei 100 und 150 °C. Bis auf den Restgasdruck von 10⁻⁵ Pa geben alle Werte auf der Abszisse den Sauerstoffdruck an. Die Variation der Barrierenhöhe beträgt für beide Temperaturen $\Delta\Phi_B \approx 0,5$ eV. Aufgrund der verschiedenen Temperaturen unterscheiden sich die absoluten Verläufe der Bindungsenergien geringfügig.

Sauerstoffdrücken möglich. Auch hier ändert sich die Bindungsenergie sofort nach Erhöhung des Sauerstoffdrucks. Generell wird eine Bindungsenergieverschiebung zu höheren Werten bei der Reduktion und zu niedrigeren Werten bei der Oxidation der SnO₂/Pt Grenzfläche beobachtet. Die Bindungsenergieverschiebungen finden, wie auch die chemischen Veränderungen an der Grenzfläche, reversibel statt.

In Abbildung 10.19 ist die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Sn 3d_{5/2} Bindungsenergie der SnO₂/Pt Probe bei 100 und 150 °C gezeigt. Die Bindungsenergieverschiebungen zeigen für beide Temperaturen etwa die gleiche Sauerstoffdruckabhängigkeit. Lediglich die absoluten Lagen der Bindungsenergien unterscheiden sich geringfügig. Sowohl bei 100 °C als auch 150 °C betragen die Bindungsenergieverschiebungen für die Oxidation bzw. Reduktion der Grenzfläche $\sim 0,5$ eV. Wie schon bei den *in situ* Temper-Experimenten kann auch während der Hochdruck-PES Messungen reversibel zwischen einer hohen (oxidierte Grenzfläche) und einer niedrigen (reduzierte Grenzfläche) Schottky-Barriere am SnO₂/Pt Kontakt durch Variation des Sauerstoffdrucks „hin und her geschaltet“ werden. Hierfür ist offenbar bereits eine Temperatur von 100 °C ausreichend, bei der ein weitgehend geschlossener Pt Film auf dem SnO₂ Substrat vorliegt.

Obwohl die vollständige Oxidation der Grenzfläche zu Sn⁴⁺ bei 150 °C bereits bei deutlich niedrigeren Sauerstoffdrücken einsetzt als bei 100 °C (s. Abbildung 10.14), zeigen die Sn 3d_{5/2} Bindungsenergien die gleiche Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck. An der reduzierten Grenzfläche mit niedriger Barriere wird metallisches Sn vorgefunden. Jedoch ist eine niedrige Schottky-Barriere nicht notwendigerweise mit dem Vorliegen der metallischen Sn Spezies verknüpft. Jegliche Variation der Defektdichte an der Grenzfläche kann die Barrierenhöhe beeinflussen. So wird beispielswei-

se in der Literatur an der $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{Pt}$ Grenzfläche bereits durch eine Änderung der Sauerstoffleerstellen-Konzentration eine Variation der Schottky-Barrierenhöhe von $\Delta\Phi_{\text{B}} \approx 1 \text{ eV}$ berichtet [158]. Die Bildung einer metallischen Substrat-Spezies wird dabei nicht beobachtet. Auch an der SnO_2/Pt Grenzfläche tritt eine Variation der Sauerstoffleerstellen-Konzentration während der Reduktion/Oxidation auf. Angezeigt wird dies durch die Sn^{2+} Komponente in den Sn 3d Spektren. Die Grenzfläche befindet sich vor der Bildung des metallischen Sn mit großer Wahrscheinlichkeit bereits im *Bardeen-Limit*, für das die Fermienergie durch die Defekte an der Grenzfläche am Ladungsneutralitätsniveau *gepinnt* ist [36]. Eine weitere Variation der Schottky-Barriere mit der Bildung zusätzlicher Defekte bzw. von metallischem Sn an der Grenzfläche tritt dann nicht mehr auf.

Über die Kinetik dieses Prozesses kann anhand der vorliegenden Daten keine Aussage getroffen werden, da die chemischen und elektronischen Änderungen an der Grenzfläche schneller ablaufen als das zeitliche Auflösungsvermögen des verwendeten Messaufbaus. Der Sauerstofftransport durch die Pt-Schicht und die Redox-Reaktion an der Grenzfläche laufen innerhalb weniger Sekunden (oder schneller) vollständig ab.

10.7. Diskussion

Wie eingangs dieses Kapitels bereits erwähnt, ist im Allgemeinen gut akzeptiert, dass Schottky-Barrierenhöhen durch Grenzflächen-Defekte beeinflusst werden, da diese zur Ladungsbilanz und somit zum elektrostatischen Potentialverlauf an der Grenzfläche beitragen [37]. Speziell für Oxid/Metall-Grenzflächen bietet dies die Möglichkeit zur gezielten Variation der Barrierenhöhe durch Tempern unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen, da dies die Stöchiometrie des Oxids, d.h. dessen intrinsische Defektkonzentration, ändert [158, 298, 299]. Die Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie zeigen, dass die chemischen und elektronischen Eigenschaften der SnO_2/Pt Grenzfläche reversibel vom chemischen Potential des Sauerstoffs, d.h. Sauerstoffdruck und Temperatur, abhängig sind. Dabei tritt dieser Effekt bereits bei Temperaturen auf, für die eine signifikante chemische Diffusion im SnO_2 (hier V_{O}), die zur Änderung der Volumen-Defektkonzentration nötig ist, nicht zu erwarten ist [52, 57].

Diskussion der chemischen Eigenschaften

Direkt nach der Abscheidung von Pt auf SnO_2 wird eine starke Reduktion der Grenzfläche beobachtet. Anzeigt dies die Bildung von metallischem Sn. Die chemische Zersetzung der SnO_2 Oberfläche während der Pt-Abscheidung tritt auf, obwohl eine chemische Reaktion an der Grenzfläche SnO_2/Pt , selbst unter Berücksichtigung der Lösungsenthalpie von Sn in Pt, thermodynamisch nicht zu erwarten ist [319, 320]. Wie von Spicer et al. [300] bereits für die Adsorption von Metallen auf III-V-Halbleitern vorgeschlagen, wird die Bildung des metallischen Sn während der Pt-Abscheidung bei Raumtemperatur daher eher durch die Freisetzung der Kondensationsenthalpie von Pt auf der SnO_2 Oberfläche verursacht. Aufgrund ihrer hohen Kondensationsenthalpie ist dieser Effekt bei Übergangsmetallen wie Pt besonders ausgeprägt (siehe z.B. [307]). Die Bildung von metallischem Sn wurde auch von Hanyš et al. [47] nach der Abscheidung einer Monolage Rh auf SnO_2 beobachtet. In diesem Fall erfolgte die Deposition des Rh durch Elektronenstrahl-Verdampfen.

Nachfolgendes Tempern des SnO_2/Pt Kontakts in oxidierenden Bedingungen führt zu einer Oxidation des metallischen Sn an der Grenzfläche. Wie aus den Hochdruck-PES Messungen hervorgeht, ist hierfür eine Temperatur von 100°C bereits ausreichend. Reduzierende Bedingungen (Tempern in UHV) führen erneut zur Bildung von metallischem Sn an der SnO_2/Pt Grenzfläche. Durch Änderung des Sauerstoffdrucks kann also reversibel zwischen der oxidierten und reduzierten Modifikation der Grenzfläche „hin und her geschaltet“ werden. Die chemischen Veränderungen erfolgen weiterhin schneller als das zeitliche Auflösungsvermögen der Hochdruck-PES Messungen, so dass über die Kinetik der Vorgänge an der Grenzfläche keine Aussage getroffen werden kann.

Für die reine SnO_2 Oberfläche wurden ähnliche Temper-Experimente unter Verwendung der Hochdruck-PES durchgeführt, wie für die SnO_2/Pt Grenzfläche (s. Abschnitt 7.4.6). Die Bildung von metallischem Sn unter reduzierenden Bedingungen wurde hierbei jedoch nicht beobachtet, obwohl eine wesentlich höhere Temperatur von 400°C verwendet wurde. Die höhere Temperatur hat ein deutlich niedrigeres Potential des Sauerstoffs in der Gasphase zur Folge. Selbst der Einsatz von reduzierenden Gasen (H_2 und CO) führte nicht zur Bildung von metallischem Sn. Die Bildung von metallischem Sn an der SnO_2/Pt Grenzfläche muss daher mit der Anwesenheit von Pt verknüpft sein.

Eine mögliche Gegenreaktion zur Bildung des metallischen Sn wäre die Oxidation

des Pt an der Grenzfläche. Jedoch ist Pt deutlich edler als Sn [22], wodurch die Oxidation des Pt in Anwesenheit von Sn energetisch nicht zu erwarten ist. Außerdem ist die Oxidation von Pt nur für sehr kleine Pt-Cluster (nominelle Bedeckung der Oberfläche im Sub-Monolagenbereich, s. hierzu auch Abbildung 10.7) möglich [313]. So zeigen auch die Pt 4f Emissionslinien weder während des *in situ* Temper-Experiments bei 400 °C noch bei den Hochdruck-PES Messungen bei 100 °C bzw. 150 °C eine erkennbare Oxidation des Pt.

Die reversible Oxidation und Reduktion in Anwesenheit von Pt wurde auch für die Grenzfläche von $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) mit Pt gefunden [306]. Direkt nach der Abscheidung des Pt auf dem PZT Substrat wurde an der Grenzfläche metallisches Pb vorgefunden. Tempern in Sauerstoff führte ebenfalls zur Oxidation der Grenzfläche, angezeigt durch das Verschwinden der metallischen Pb Komponente und einer deutlichen Erhöhung der Schottky-Barriere. Nach Lagerung der Probe unter UHV-Bedingungen (10^{-6} Pa Restgasdruck) bei Raumtemperatur für zwei Wochen hatte sich erneut metallisches Pb an der PZT/Pt Grenzfläche gebildet, was mit einer starken Verringerung der Schottky-Barrierrhöhe einher ging. Anschließendes Tempern der Probe im UHV (10^{-6} Pa Restgasdruck) führte zu einer Erhöhung der Schottky-Barriere und leichten Oxidation der Grenzfläche, trotz des niedrigeren chemischen Potentials des Sauerstoffs der Temper-Atmosphäre gegenüber dem bei der Lagerung im UHV bei Raumtemperatur. Erklärt werden kann dieser Effekt durch die Anwesenheit von Wasserstoff im Restgas der Vakuumkammer. Wasserstoff kann selbst bei Raumtemperatur an der Pt Oberfläche sehr gut dissoziieren und so durch das Pt an die PZT/Pt Grenzfläche diffundieren, wo es eine Reduktion des PZT bewirkt. Durch die Erhöhung der Temperatur während des UHV-Tempers wird der Wasserstoff aus dem Pt Film geheizt, was das chemische Potential des Sauerstoffs an der Grenzfläche erhöht und so die leichte Oxidation des PZT und Erhöhung der Barriere hervorruft.

Ein entsprechender Mechanismus könnte auch für die SnO_2/Pt Grenzfläche vorliegen. Während des Tempers der SnO_2/Pt Probe im Basisdruck der Messkammer von $\sim 10^{-5}$ Pa bei den Hochdruck-PES Messungen wird die Bildung von metallischem Sn bereits bei einer Temperatur von 100 °C beobachtet. Demnach entsprechen diese Bedingungen einem sehr niedrigen chemischen Potential des Sauerstoffs, wirken also so stark reduzierend, dass eine Zersetzung des SnO_2 stattfindet. Die Stabilität des SnO_2 , ausgedrückt durch das chemische Potential des Sauerstoffs, kann aus den Freien Standardbildungsenthalpien ΔG_f berechnet werden. Die Zer-

setzung von SnO_2 erfolgt dabei zunächst über die Bildung von SnO :



Die Freie Enthalpie dieser Reaktion berechnet sich aus den Freien Standardbildungsenthalpien der beteiligten Komponenten [321] nach:

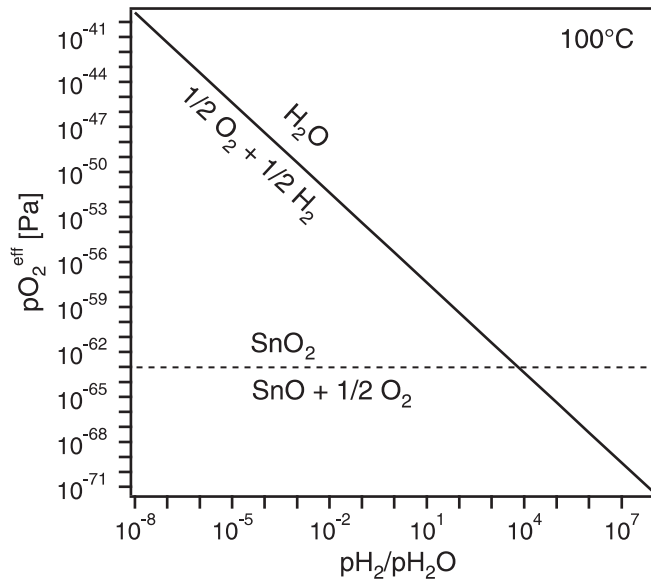
$$\Delta G_r = -\Delta G_f(\text{SnO}_2) + \Delta G_f(\text{SnO}) + \Delta G_f(\text{O}_2) \quad (10.4)$$

wobei die Standardbildungsenthalpie von Elementen per Definition Null ist. Für den maximalen Variationsbereich des chemischen Potentials des Sauerstoffs gilt $|\Delta\mu(\text{O})| \leq |\Delta G_r| = 3,06 \text{ eV}$. Das bedeutet, dass für ein chemisches Potential des Sauerstoffs von $\mu(\text{O}) < -3,06 \text{ eV}$ eine Zersetzung von SnO_2 in SnO und O_2 stattfindet.

Bei einer weiteren Senkung des chemischen Potentials des Sauerstoffs erfolgt die Zersetzung von SnO mit der Bildung von metallischem Sn . Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist komplex und beinhaltet weitere Zwischenprodukte wie Sn_2O_3 [322] oder Sn_3O_4 [323, 324]. Auf die Angabe einer Reaktionsenthalpie für die Zersetzung von SnO wird daher verzichtet. Im Folgenden wird die Reduktion bzw. Oxidation des SnO_2 an der SnO_2/Pt Grenzfläche entsprechend der Stabilitätsgrenze der ersten Zersetzungsstufe diskutiert. Für diese sind verlässliche thermodynamische Daten verfügbar. Nach Gleichung 2.7 lässt sich das chemische Potential des Sauerstoffs von $\mu(\text{O}) = -3,06 \text{ eV}$ in einen Gleichgewichts-Sauerstoffdruck umrechnen. Für die während des Temperns bei den Hochdruck-PES Experimenten verwendete Temperatur von 100°C beträgt dieser $p_{\text{O}_2}(\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO}) \approx 10^{-63} \text{ Pa}$.

Ein derart niedriger effektiver Sauerstoffdruck wird in Vakuum-Anlagen vermutlich durch einen Wasserstoffhintergrund im Restgas verursacht, das im Wesentlichen aus Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser besteht. Dies wurde bereits in Abschnitt 8.4.1 auf Seite 161 behandelt. Abbildung 10.20 zeigt den Verlauf des effektiven Sauerstoffdrucks in Abhängigkeit des Verhältnisses von Wasserstoff zu Wasser bei einer Temperatur von 100°C nach Gleichung 8.12. Der für die Zersetzung von SnO_2 in SnO und O_2 notwendige Sauerstoffdruck von $\sim 10^{-63} \text{ Pa}$ wird erst ab einem Wasserstoffüberschuss von $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} \gtrsim 10^4$ unterschritten. Für die Bildung von metallischem Sn ist ein noch niedrigerer Sauerstoffdruck erforderlich. Selbst unter der Berücksichtigung von Kohlenwasserstoffen im Restgas der Kammer erscheint ein solch hoher Wasserstoffdruck im vorliegenden Fall als unrealistisch. Die Oxidation und Reduktion des SnO_2 an der SnO_2/Pt Grenzfläche ist somit aus thermodynamischer Sicht unter Berücksichtigung der Restgaszusammensetzung nicht

Abbildung 10.20: Variation des effektiven Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit des Verhältnisses von Wasserstoff zu Wasser im Restgas der Depositionskammer bei einer Temperatur von 100°C . Die gestrichelte Linie zeigt den Gleichgewichtssauerstoffdruck der ersten Zersetzungsstufe von SnO_2 zu SnO und O_2 bei 100°C an.



zu erwarten.

Das chemische Potential des Sauerstoffs muss daher an der Grenzfläche deutlich gesenkt werden. Hierfür könnte ein ähnlicher Mechanismus, wie für die PZT/Pt Grenzfläche vorgeschlagen, möglich sein [306]. Aufgrund seiner geringen Größe besitzt Wasserstoff im Allgemeinen eine gute Löslichkeit im Zwischengitter von Metallen. Demgegenüber ist die Bildungsenthalpie von Sauerstoff auf Zwischengitterpositionen wesentlich höher. Dies hätte eine deutlich niedrigere Sauerstoffkonzentration direkt an der SnO_2/Pt Grenzfläche zur Folge, so dass eine Reduktion des SnO_2 bis hin zur Bildung von metallischen Sn möglich wird. Dieses Erklärungsmodell ist in Abbildung 10.21 schematisch dargestellt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der effektive Sauerstoffdruck an der Grenzfläche in diesem Modell nicht durch das einfache Wasser-Gleichgewicht, wie in Abbildung 10.20 dargestellt, bestimmt wird. Die Reduktion des SnO_2 und die Bildung von Wasser laufen hier räumlich getrennt voneinander ab. Weiterhin gehen die Defektbildungsenthalpien von Wasserstoff und Sauerstoff in Pt in die Energiebilanz mit ein.

Möglicherweise ist die Wasserstoffkonzentration direkt an der Grenzfläche auch ohne Bedeutung. So könnte der Wasserstoff im Restgas lediglich dafür sorgen, dass Sauerstoff von der SnO_2/Pt Grenzfläche durch das Pt an die Oberfläche transportiert wird. Dort könnte dann die Reaktion zu Wasser stattfinden. Dies würde ebenfalls das chemische Potential des Sauerstoffs an der Grenzfläche absenken, und eine Reduktion des SnO_2 bewirken.

Gemäß der Intensitätsverhältnisse der Sn 3d Spektren (s. Abbildung 10.14) wird etwa eine Monolage metallisches Sn bei der Reduktion direkt an der SnO_2/Pt

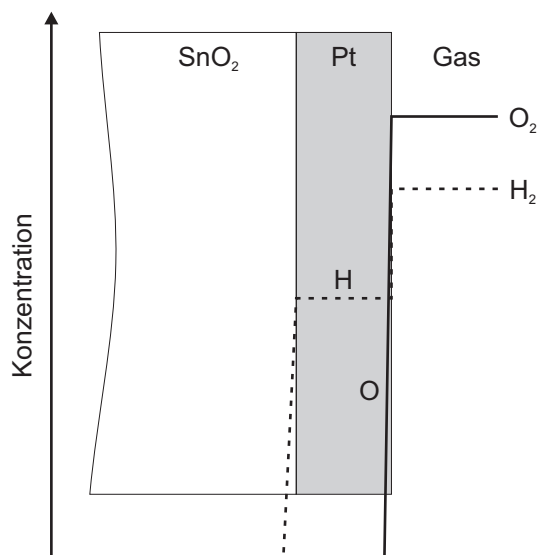


Abbildung 10.21: Schematischer Verlauf der Sauerstoff- und Wasserstoffkonzentration in Gasphase, und Pt Schicht hin zur SnO_2 /Pt Grenzfläche. Die deutlich höhere Löslichkeit von Wasserstoff gegenüber Sauerstoff in Pt führt in diesem Erklärungsmodell zu einem äußerst niedrigen chemischen Potential des Sauerstoffs an der SnO_2 /Pt Grenzfläche. Dadurch ist die Reduktion des SnO_2 bis hin zu metallischem Sn möglich.

Grenzfläche gebildet. Dies wurde bisher anhand der thermodynamischen Volumen-Kenngrößen der beteiligten chemischen Spezies diskutiert. Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass für sehr kleine Strukturen, wie im vorliegenden Fall, die Anwendung der Volumen-Thermodynamik nicht zulässig ist [325–332]. So wird beispielsweise der Entropie-Beitrag für kleine Strukturen oft unterschätzt [333]. Darüber hinaus sind, gerade bei der Betrachtung von Grenzflächen und kleinen Strukturen an Grenzflächen, hier metallisches Sn an der SnO_2 /Pt Grenzfläche, Grenz- und Oberflächenenergien in der Energiebilanz zu berücksichtigen [325, 334, 335]. Ebenso können kleinste Defekte, wie z.B. Sauerstoffleerstellen, einen deutlichen Effekt auf lokale Ober- und Grenzflächenenergien haben, und so z.B. als Nukleationszentren dienen. Beispiele für derartige *nano-thermodynamische Effekte* sind in [325, 326, 328, 334–337] zu finden.

Bisher wurden die chemischen Veränderungen an der SnO_2 /Pt Grenzfläche aus rein thermodynamischer Sicht diskutiert. Die reversible Oxidation und Reduktion des Sn an der SnO_2 /Pt Grenzfläche erfolgt jedoch selbst bei einem weitgehend geschlossenen Pt-Film bei 100 °C Probertemperatur. Demnach muss während der Reduktion Sauerstoff von der Grenzfläche weg an die Oberfläche transportiert werden (s. Abbildung 10.22). Die Oxidation des Sn bedingt wiederum einen Sauerstoff-Transport durch die Pt-Schicht in die entgegengesetzte Richtung. Möglich wäre auch ein Transport entlang der SnO_2 /Pt Grenzfläche oder durch kleinste Defekte in der Pt Schicht zur Drei-Phasengrenze. Ein weiterer Teilschritt der elektrochemischen Redox-Reaktion stellt außerdem die Desorption und Adsorption von Sauerstoff an der Pt Oberfläche dar. Für einen nicht mehr geschlossenen Pt-Film nach der Inselbildung sind auch weitere Pfade für den Sauerstofftransport an die bzw.

von der Grenzfläche weg denkbar.

Schmiedl et al. [338] untersuchten den Sauerstofftransport durch dünne polykristalline Pt Filme verschiedener Schichtdicken auf Si Substraten. Dabei konnten sie zeigen, dass der Sauerstofftransport durch einen geschlossenen Pt Film bereits bei Raumtemperatur stattfinden kann. Als chemische Diffusionskonstante schätzten sie hierfür einen Wert von $\sim 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ ab. Im Vergleich zu chemischen Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in einkristallinem Pt ist dieser Wert um viele Größenordnungen höher [339]. Schmiedl et al. schlossen daher auf die Diffusion von Sauerstoff entlang der Pt Korngrenzen als dominierenden Mechanismus. Theoretische Arbeiten von Stumpf et al. stützen diese Schlussfolgerung [340]. Sie berechneten eine Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion entlang einer $\Sigma 5$ Modell-Korngrenze von 0,68 eV. Zusammen mit einem typischen Vorfaktor von $D_0 = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt dies nach Gleichung 2.21 bei einer Temperatur von 100°C einen chemischen Diffusionskoeffizienten für den Sauerstofftransport über Korngrenzen von $D_\delta \approx 6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$. Daraus kann gemäß Gleichung 5.30 eine mittlere Zeitkonstante für den Sauerstofftransport durch den 1,5 nm dicken Pt Film von $\sim 4 \text{ ms}$ abgeschätzt werden. Der Sauerstofftransport entlang der Korngrenzen des dünnen Pt Films kann also bereits bei 100°C sehr schnell ablaufen und so die Oxidation bzw. Reduktion der SnO_2/Pt Grenzfläche ermöglichen.

Diskussion der elektronischen und elektrischen Eigenschaften

Für die reduzierte SnO_2/Pt Grenzfläche, wie sie direkt nach der Pt-Abscheidung oder nach Tempern unter UHV-Bedingungen während der Hochdruck-PES Untersuchung eindeutig vorliegt, wird eine geringe Schottky-Barrierenhöhe von $\Phi_B \approx 0,3\text{--}0,4 \text{ eV}$ gemessen. Eine solch niedrige Barrierenhöhe ist in guter Übereinstimmung mit Werten für andere reduzierte Oxid/Metall-Grenzflächen, die ein ohmsches Kontaktverhalten zeigen [158, 298, 299]. Eine niedrige Barrierenhöhe an der reduzierten Grenzfläche setzt nicht das Vorhandensein von metallischem Sn voraus. Jede Änderung der Defektkonzentration (z.B. Sauerstoffleerstellen) ist für eine Modifikation der Barriere ausreichend [158, 298, 299]. So wird nach dem *in situ* Temper-Schritt unter UHV Bedingungen bei 400°C kein metallisches Sn gefunden. Die Ergebnisse der Hochdruck-PES Untersuchungen bei niedrigeren Temperaturen legen jedoch den Schluss nahe, dass auch dort metallisches Sn an der SnO_2/Pt Grenzfläche gebildet wird. Aufgrund der ausgeprägten Inselbildung des Pt, und der lokal erhöhten Pt Schichtdicke, ist dessen Beobachtung mittels XPS jedoch nicht möglich. Tempern der Grenzfläche unter oxidierenden Bedingungen führt zu

einer Oxidation des metallischen Sn und einer deutlichen Erhöhung der Barriere auf $\Phi_B \approx 0,9 \text{ eV}$.

Für die Austrittsarbeit des Pt während der *in situ* Temper-Experimente wird ebenfalls eine reversible Änderung von $\sim 0,5 \text{ eV}$ gemessen (vgl. Abbildung 10.8). Diese quantitative Übereinstimmung mit der Variation der Barrierenhöhe könnte den Schluss nahe legen, dass die unterschiedlichen Barrieren durch die verschiedenen Austrittsarbeiten des Pt hervorgerufen werden, wie es dem klassischen Modell der elektronischen Sensibilisierung (engl. *electronic sensitization*) entspricht [7, 44, 45]. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist Pd als Sensitizer auf TiO_2 bzw. SnO_2 [7, 44, 45, 341]. Es ist jedoch äußerst wahrscheinlich, dass diese Übereinstimmung rein zufällig ist, da die Austrittsarbeit des Pt direkt an der Oberfläche gemessen wird, während die Barriere durch die Grenzfläche bestimmt wird, deren Potentialverlauf unabhängig von dem an der Oberfläche ist. Darüber hinaus wurde in der Literatur eindeutig gezeigt, dass Defekte in der Nähe der Halbleiter-Grenzfläche für eine Modifikation der Barrierenhöhe verantwortlich sind [158, 298, 299]. Außerdem zeigen die Pt 4f Rumpfniveau- und Valenzbandemissionen an, dass Pt selbst nach Tempern in Sauerstoffatmosphäre überwiegend metallisch vorliegt. Die Änderungen der Austrittsarbeit des Pt werden lediglich durch auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff verursacht. Der hier beobachtete Effekt ist weiterhin in guter Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur für Sauerstoff-Adsorptionsexperimente an reinen Pt-Oberflächen [314]. Dem gegenüber steht die vollständige Umwandlung des Pd zu PdO und vice versa [193, 264, 342, 343]. Die chemische Änderung des Kontaktmaterials muss zwangsweise eine Änderung der Barrierenhöhe verursachen.

Die Rolle des Pt bezüglich der Verbesserung der Charakteristik SnO_2 basierter Gassensoren wird in der Literatur überwiegend im Bild der chemischen Sensibilisierung diskutiert (s. Abschnitt 3.4, Abbildung 3.10). Dieses Modell basiert auf dem katalytischen Effekt des Pt bei der Dissoziation von Gasmolekülen wie O_2 oder H_2 , gefolgt von einem Transport atomarer Spezies bzw. Molekül-Fragmente auf die unbedeckte SnO_2 Oberfläche (*spill-over*). Diese aktivierten Spezies können entweder direkt auf der SnO_2 Oberfläche chemisorbiert werden oder mit bereits vorhandenen Adsorbaten reagieren. Sauerstoff-Adsorbate auf SnO_2 beispielsweise wirken als Elektronen-Akzeptoren was zu einer Verarmungsrandschicht an der Halbleiter-Oberfläche führt und somit zu einer Erhöhung des Sensor-Widerstands. Aktivierter atomarer Wasserstoff kann wiederum sehr gut mit adsorbiertem Sauerstoff reagieren. Dabei entstehendes Wasser desorbiert leicht von der SnO_2 Oberfläche, was zu

einer Erniedrigung des elektrischen Widerstands des Sensors führt.

Die Ergebnisse der hier vorgestellten Untersuchungen der SnO_2/Pt Grenzfläche geben einen deutlichen Hinweis auf einen elektronischen Sensibilisierungs-Effekt des Pt auf SnO_2 , der durch die reversible Oxidation und Reduktion der Grenzfläche (nicht des Pt) nach Änderung des effektiven Sauerstoffpartialdrucks und der damit verbundenen Modifikation der Schottky-Barrierenhöhe ausgedrückt wird. Hierfür sind bereits Temperaturen von 100°C ausreichend, was eher im unteren Bereich typischer Betriebstemperaturen von Oxid-basierten Gassensoren liegt [6, 261]. Eine Änderung der Barrierenhöhe hat eine deutliche Modifikation der Raumladungszone an der Oberfläche der SnO_2 Körner im Kontakt mit Pt zur Folge (s. Abbildung 10.22). Gerade für kommerzielle Gassensoren, bei denen in der Regel mikro- bis nanokristalline, poröse, mit fein verteiltem Pt sensibilisierte SnO_2 Schichten verwendet werden, sollte dies einen starken Einfluss auf die inter- und intragranulare elektrische Leitfähigkeit haben.

Mittels UPS und XPS Messungen an reinen SnO_2 Oberflächen wurde gezeigt, dass Tempern unter UHV Bedingungen bei Temperaturen oberhalb von etwa 300°C zur Bildung von Defektzuständen innerhalb der Bandlücke führt [87, 89, 193]. Dieser Effekt wird durch das Pt noch verstärkt. Daher kann mit großer Sicherheit angenommen werden, dass die Modifikation der Defektdichte an der SnO_2/Pt Grenzfläche während des Temperns zu der starken Variation der Schottky-Barrierenhöhe, ausgedrückt durch die Bindungsenergieverschiebungen der Substratmissionen, führt. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass die Messung der Fermi-niveau-Position mittels XPS immer unter den gleichen (UHV) Bedingungen erfolgte. Ein Beitrag durch die Adsorption/Desorption von Sauerstoff zur Verschiebung der Rumpfniveau-Bindungsenergien kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, wie von Semancik et al. für die chemisch verwandte SnO_2/Pd Grenzfläche herausgestellt wurde [193, 264, 342]. Möglicherweise wirkt Pt auf SnO_2 somit sowohl als chemischer als auch elektronischer Sensitizer. Je nach Bedeckung der SnO_2 Oberfläche mit Pt könnten die Anteile beider Effekte variieren.

Außer durch die bisher diskutierte Modifikation der Bandverbiegung an der SnO_2/Pt Grenzfläche könnten die Bindungsenergieverschiebungen der Substratmissionen (äquivalent Fermi-niveau-Verschiebungen) der SnO_2/Pt Proben auch durch eine Änderung der Volumen-Defektkonzentration des SnO_2 hervorgerufen werden. Hierfür wäre allerdings die Volumendiffusion von Sauerstoffleerstellen durch die gesamte SnO_2 Schicht nötig, welche für die niedrigen Temperaturen während der Hochdruck-PES Messungen von 100 bzw. 150°C nicht ausreichend aktiviert ist

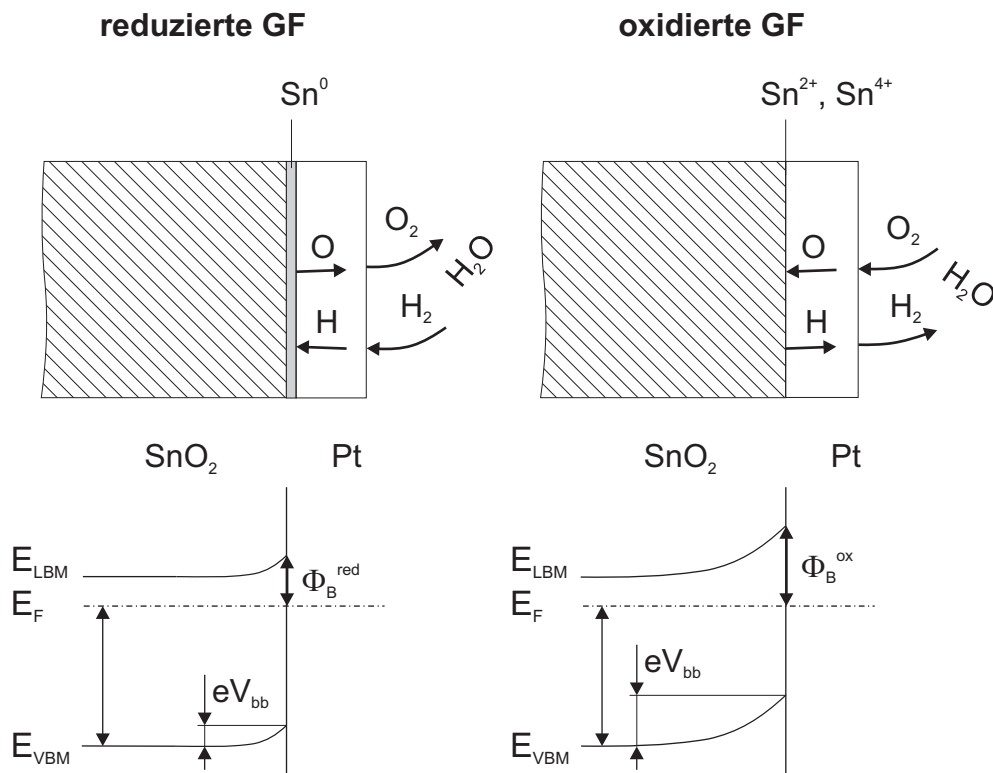


Abbildung 10.22.: Schematische Darstellung der chemischen Zusammensetzung an der SnO₂/Pt Grenzfläche unter reduzierenden bzw. oxidierenden Bedingungen mit zugehörigen Bandanpassungen. Die reduzierte Grenzfläche weist metallisches Sn und eine niedrigere Barrierenhöhe ($\Phi_B \approx 0,4$ eV) auf. Im oxidierten Zustand ist das metallische Sn zu Sn⁴⁺ und Sn²⁺ aufoxidiert, die Grenzfläche zeigt eine höhere Barriere ($\Phi_B \approx 0,9$ eV). Während der Reduktion bzw. Oxidation der Grenzfläche erfolgt ein Sauerstoff- und Wasserstofftransport durch die Pt Schicht. Desorption bzw. Adsorption von O₂ bzw. H₂ findet an der Pt Oberfläche statt.

[52, 57]. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Volumen-Ferminiveauposition des SnO₂ konstant ist. Die Bindungsenergieverschiebungen der Substratemissionen resultieren aus der Modifikation der Bandverbiegung an der SnO₂/Pt Grenzfläche. Die chemischen und elektronischen Eigenschaften der beiden Modifikationen des SnO₂/Pt Kontakts sind schematisch in Abbildung 10.22 zusammengefasst.

Elektrische Eigenschaften der Grenzfläche

Während der elektrischen Messungen der Kontaktkennlinien (s. Abschnitt 10.5) liegt der Sauerstoffpartialdruck jederzeit oberhalb von 0,5 Pa. Gemäß der Grenzflächenuntersuchungen mittels PES und Hochdruck-PES sollte unter diesen Bedingungen die oxidierte Modifikation des SnO₂/Pt Kontakts mit einer hohen Schottky-

Barrierenhöhe von $\sim 0,9\text{ eV}$ vorliegen. Die Strom-Spannungs-Charakteristik der $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{Pt}$ Kontaktabfolge sollte daher ein S-förmiges Verhalten aufweisen, wie in Abbildung 10.9 dargestellt.

Demgegenüber zeigen die elektrischen Messungen, selbst bei einem sehr hohen Sauerstoffdruck von $\sim 2 \cdot 10^4\text{ Pa}$, lineare Strom-Spannungs-Kennlinien (s. Abbildung 10.11). Die mit PES bestimmten Barrieren sind also nicht konsistent mit dem beobachteten elektrischen Kontaktverhalten. Eine vergleichbare Diskrepanz zwischen aus PES Messungen abgeleiteten Barrierenhöhen und elektrischen Kontakteigenschaften wurde auch für andere Grenzflächen festgestellt [296]. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass dies nicht auf die verschiedenen Schichtdicken des Pt während der PES Untersuchungen einerseits und der elektrischen Messungen andererseits zurückzuführen ist, da eine Variation der Barrierenhöhe während der Reduktion bzw. Oxidation auch anhand elektrischer Messungen an ZnO nachgewiesen wurden [298, 299]. Weiterhin ist die Diskrepanz nicht durch eine unsaubere Bestimmung der SnO_2/Pt Grenzflächeneigenschaften mittels PES begründet, da in der Literatur etliche Berichte vorliegen, bei denen die Ergebnisse der PES in exzellenter Übereinstimmung mit den elektrischen Kontakteigenschaften sind [299, 310, 311]. Allerdings wurden in diesen Fällen einkristalline Halbleiter-Substrate untersucht. Im Gegensatz hierzu erfolgten die hier vorgestellten Messungen an polykristallinen SnO_2/Pt Grenzflächen. Auch bei anderen Grenzflächen, bei denen die elektrischen Kontakteigenschaften auf deutlich geringere Schottky-Barrierenhöhen hinweisen, als aus PES Untersuchungen abgeleitet wurde, kamen polykristalline Substrate zum Einsatz [296].

Wie bereits erwähnt, ist die Schottky-Barrierenhöhe stark abhängig von der Defektkonzentration an der Halbleiter/Metall-Grenzfläche. Aufgrund einer höheren Defektkonzentration könnte die Barrierenhöhe an Korngrenzen signifikant unterschiedlich sein. Die Folge wäre eine laterale Variation der Barrierenhöhe [344]. Aufgrund des lateralen Messbereichs wird mit der PES die Barrierenhöhe über eine relativ große Kontaktfläche zwischen SnO_2 und Pt gemittelt, die durch die Kornoberflächen dominiert wird. Demgegenüber werden die elektrischen Kontakteigenschaften durch die Leitungspfade mit dem geringsten Widerstand, d.h. der niedrigsten Barrierenhöhe, bestimmt [345]. Aufbauend auf dieser Diskussion ist eine mögliche Ursache für die Unterschiede zwischen XPS und Kontaktkennlinien in Abbildung 10.23 zusammengefasst.

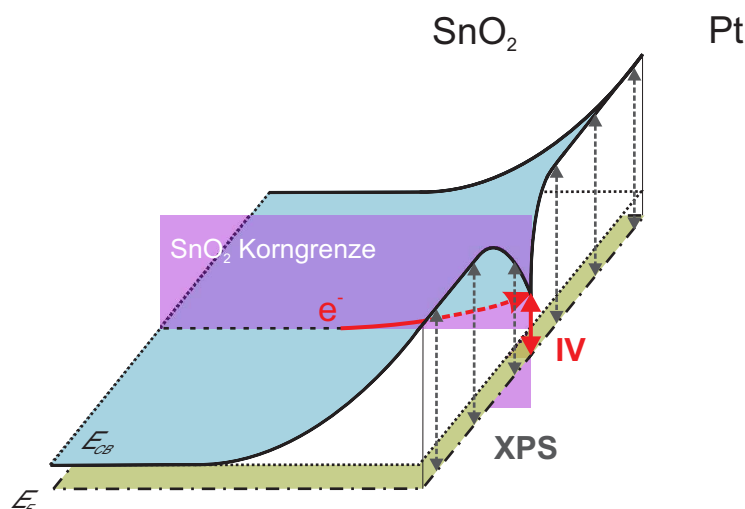


Abbildung 10.23.: Schematische 2D Darstellung der Bandenanpassung an der Grenzfläche zwischen polykristallinem SnO_2 und Pt. Aufgrund der höheren Defektdichte im Bereich von SnO_2 Korngrenzen im Kontakt zu Pt gegenüber den SnO_2 Kornoberflächen, ist die Barrierenhöhe entlang der SnO_2 /Pt Grenzfläche inhomogen. Die mit XPS bestimmte Barrierenhöhe entspricht einer Mittelung über den lateralen Messbereich (gestrichelte Pfeile), wodurch die höheren Barrieren an den Oberflächen der SnO_2 Körner stärker gewichtet werden als die niedrigen an den Korngrenzen. Der Ladungstransport über die Grenzfläche während der elektrischen Messungen erfolgt über den Pfad mit der niedrigsten Barriere (dicker Pfeil).

10.8. Zusammenfassung

Während der Untersuchung der SnO_2 /Pt Grenzfläche mittels Photoemission wurde eine starke Abhängigkeit der Barrierenhöhe für Elektronen des SnO_2 /Pt Kontakts vom chemischen Potential des Sauerstoffs gefunden. Das chemische Potential des Sauerstoffs wird dabei durch den Sauerstoffdruck und die Temperatur vorgegeben. Bereits bei Temperaturen von $\sim 100^\circ\text{C}$, die für den Betrieb von SnO_2 /Pt Gassensoren relevant sind, kann eine praktisch instantane reversible Oxidation bzw. Reduktion der Grenzfläche erfolgen. Dies führt zu einer starken Variation der Barrierenhöhe von $\sim 0,5\text{ eV}$ (s. Abbildung 10.22). Als Ursache für die verschiedenen Barrierenhöhen wird die Änderung der Defektdichte, hier vermutlich Sauerstoffleerstellen, die mit zunehmender Konzentration zu einer kompletten Reduktion des SnO_2 zu Sn führen, an der Grenzfläche ausgemacht. Aufgrund des inhomogenen Potentialverlaufs an der polykristallinen SnO_2 /Pt Grenzfläche hat dieser Effekt jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die elektrischen Kontakteigenschaften zwischen SnO_2 und Pt. Selbst unter stark oxidierenden Bedingungen liegt eine ohmsche Strom-Spannungs-Charakteristik vor. Als Ursache für die laterale Variation der Schottky-Barrierenhöhe wird eine inhomogene Verteilung der

Defektdichte an der SnO_2/Pt Grenzfläche aufgrund von Korngrenzen ausgemacht (s. Abbildung 10.23). An Korngrenzen des SnO_2 in Kontakt zu Pt liegt daher auch bei einer oxidierten Grenzfläche ohne metallisches Sn eine hohe Anzahl an Defekten vor, die in die Ladungsbilanz mit eingehen. Für einkristalline SnO_2 Substrate wäre demnach auch in den elektrischen Eigenschaften ein Einfluss der verschiedenen Schottky-Barrierenhöhen zu erwarten. Vorbereitungen für die Herstellung verschiedener epitaktischer TCO-Schichten, mit denen derartige Effekte aufgeklärt werden könnten, sind im Fachgebiet Oberflächenforschung bereits im Gange.

Entgegen dem bisher vorwiegend verbreiteten Bild von Pt als chemischer Sensitizer auf SnO_2 , werden mit den hier vorgestellten Untersuchungen der SnO_2/Pt Grenzfläche deutliche Hinweise auf einen elektronischen Sensibilisierungs-Effekt gefunden. Die mit der reversiblen Redox-Reaktion der Grenzfläche verbundene Änderung der Barrierenhöhe führt zu einer starken Variation der Bandverbiegung im SnO_2 . Diese hat eine deutliche Änderung der Ladungsträgerkonzentration innerhalb der SnO_2 Körner, und damit der elektrischen Leitfähigkeit, zur Folge. Besonders für kleinkristalline mit Pt beladene poröse SnO_2 Schichten, wie sie für kommerzielle Gassensoren typischerweise verwendet werden, kann dies einen deutlichen Einfluss auf den Bauteilwiderstand haben. Die verschiedenen Modifikationen der Grenzfläche können durch die Variation des chemischen Potentials des Sauerstoffs bei der Detektion von reduzierenden (z.B. Kohlenwasserstoffe, H_2) oder oxidierenden (z.B. Sauerstoff) Gasen eingestellt werden. Der elektronische Sensibilisierungs-Effekt des Pt auf SnO_2 , und die damit verbundenen Auswirkungen auf die elektronischen und elektrischen Eigenschaften eines SnO_2/Pt Sensors, sind in Abbildung 10.24 schematisch dargestellt.

Der Einfluss von Oberflächen-Adsorbaten auf SnO_2 , wie er für das klassische Modell der chemischen Sensibilisierung angeführt wird, kann anhand der vorliegenden Messungen nicht ausgeschlossen werden, wenngleich die reversiblen Bindungsenergieverschiebungen der Substrat-Emissionen auch bei einer weitgehend geschlossenen Pt Schicht auftraten. Über die atomare Struktur der Pt Schicht kann anhand der vorliegenden AFM Aufnahmen allerdings keine Aussage getroffen werden. Möglicherweise liegen atomar kleine Löcher in der Pt Schicht vor, so dass ein direkter Kontakt von SnO_2 Substrat und Gasatmosphäre nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

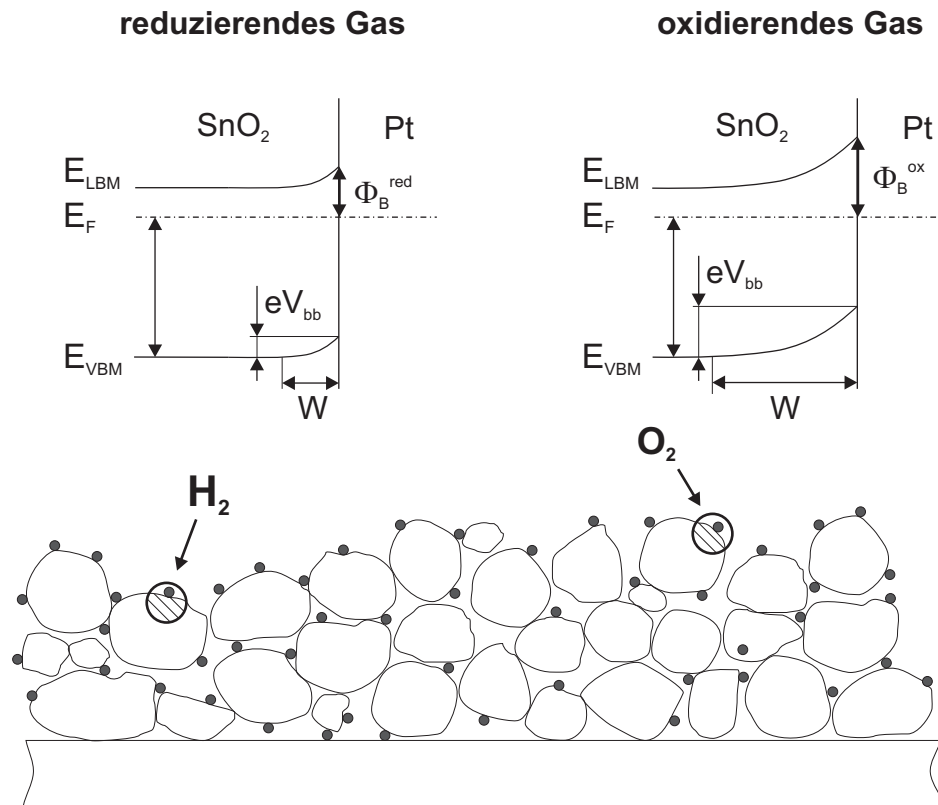


Abbildung 10.24.: Schematische Darstellung einer mit Pt (kleine, dunkle Kreise) beladenen, porösen SnO₂ Sensor-Schicht. Zusätzlich sind die Potentialverläufe an der Grenzfläche zwischen SnO₂ und Pt-Partikeln (schraffierte Kreise) gezeigt. Ein reduzierendes Gas, wie z.B. H₂, in der Atmosphäre des Sensors bewirkt eine niedrige Barrierenhöhe an der Grenzfläche und damit eine geringe Bandverbiegung im SnO₂. Im Falle eines oxidierenden Gases liegt eine hohe Barriere mit einer starken Bandverbiegung vor. Die Breite der Raumladungszone W ist hier deutlich höher als in der reduzierten Modifikation der Grenzfläche. Dies hat einen starken Einfluss auf den Verlauf der Ladungsträgerkonzentration und damit der Leitfähigkeit in den SnO₂ Körnern (integraler Effekt). Dieser elektronische Sensibilisierungs-Effekt des Pt auf SnO₂ kann deutlich zum makroskopischen elektrischen Verhalten des Sensors beitragen.

11. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Das Material Zinnoxid stellt zusammen mit den transparenten Oxidhalbleitern Indiumoxid und Zinkoxid die technologisch bedeutendsten TCOs dar. In praktisch allen (opto)elektronischen Anwendungsgebieten wie Solarzellen, Leuchtdioden oder Flachbildschirmen werden verschiedene Varianten (Dotierungen, Materialkombinationen) dieser drei Vertreter der transparenten leitfähigen Oxide eingesetzt. Zinnoxid wird darüber hinaus großtechnologisch für Wärmedämmschichten verwendet und ist das vorherrschende funktionelle Material in chemischen Gassensoren (Taguchi-Sensoren).

Die Optimierung der elektronischen Eigenschaften von Zinnoxid, z.B. die Dotierung, wurde in der Vergangenheit überwiegend empirisch-phänomenologisch betrieben. Für viele moderne Anwendungen ist dieses Konzept der Material- und Bauteilentwicklung an seine Grenzen gestoßen, so dass mittlerweile ein fundamentales Verständnis der Materialeigenschaften in den Vordergrund tritt. Ziel der Materialwissenschaft, und auch im Fokus dieser Arbeit, ist daher das Finden fundamentaler Zusammenhänge und Einflussgrößen betreffend der Eigenschaften von Materialien und das Aufzeigen von „Handlungsanweisungen“ für die Anwendung. Hierzu stehen der Materialwissenschaft eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung, die in komplementären Untersuchungen eingesetzt werden müssen.

Aus der Systematik der in dieser Arbeit durchgeführten komplementären Experimente zu Oberflächen- und Volumeneigenschaften von Zinnoxid lassen sich eine Reihe grundlegender Aussagen treffen, die zum Teil über den Kontext kathodenzerstäubter polykristalliner Zinnoxid-Schichten hinaus Gültigkeit besitzen sollten. Die Effekte und Eigenschaften auf denen diese Schlussfolgerungen beruhen, wurden in den vorangegangenen Kapiteln detailliert beschrieben und bereits im Zusammenhang diskutiert. Im Folgenden sollen die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit noch einmal kurz zusammen gefasst und bewertet werden.

Defektchemie von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Die Defektstruktur von undotiertem SnO_2 ist vergleichsweise gut bekannt, während dies für dotiertes SnO_2 , besonders im Hinblick auf die Dotierung begrenzende intrinsische Kompensationsmechanismen, nicht der Fall ist.

Die Defektchemie undotierter und Sb-dotierter SnO_2 Schichten wurde mit Hilfe von volumenempfindlichen Leitfähigkeits- und optischen Transmissionsmessungen untersucht. Eine Variation der elektronischen Eigenschaften wurde dabei durch die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas während der Herstellung der Schichten über Magnetron-Kathodenzerstäubung erzielt. Die dabei beobachtete starke Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration undotierter SnO_2 Schichten lässt sich durch den bekannten Sauerstoffleerstellen-Mechanismus beschreiben. Die Konzentration an Sauerstoffleerstellen (intrinsische Donatoren) in undotiertem SnO_2 wird dabei durch das chemische Sauerstoffpotential (Sauerstoffdruck und Temperatur) während der Herstellung vorgegeben.

Im Gegensatz zu undotiertem SnO_2 wird für Sb-dotiertes SnO_2 praktisch keine Beeinflussung der Volumen-Dotierung durch Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas beobachtet. Für dieses Material ist die Ladungsträgerkonzentration durch die Anzahl elektronisch aktiver Sb-Donatoren, vorgegeben. Eine Kompensation der extrinsischen Donatoren durch intrinsische Akzeptor-Defekte (Zinnleerstellen oder Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen), sog. „Killer-Defekte“, wie sie für hohe chemische Potentiale des Sauerstoffs für hochdotierte ZnO:Al bzw. ITO Schichten beobachtet werden, tritt hier nicht auf. Die trotzdem vergleichsweise geringen elektrischen Leitfähigkeiten der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten werden auf eine teilweise Kompensation von Sb^{5+} Donatorzuständen durch Sb^{3+} Akzeptorzustände zurückgeführt.

Die „robuste“ Defektstruktur von dotiertem SnO_2 wurde auch während elektrischer Relaxationsmessungen bei Normaldruck festgestellt. Allerdings wurde hierbei eine schwache Sauerstoffdruckabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration beobachtet. Die Kinetik dieses Prozesses spricht für einen Sauerstoffleerstellenmechanismus.

Die bezüglich der Defektstruktur von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ getroffenen Beobachtungen stehen darüber hinaus in guter Übereinstimmung mit in der Literatur verfügbaren theoretischen Arbeiten.

Ferminiveau und Oberflächenpotentiale

Erstmals wurden undotierte und Sn-dotierte SnO_2 Schichten, die mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung abgeschieden wurden, *in situ* mittels Photoemission analysiert. Die Oberflächenpotentiale wurden dabei durch die Zugabe von Sauerstoff zum Prozessgas während der Herstellung der Schichten beeinflusst.

Für die Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche werden sowohl für SnO_2 als auch $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, im Gegensatz zu ZnO (ZnO:Al) oder In_2O_3 (ITO), relativ geringe Änderungen in der Lage des Ferminiveaus beobachtet, wobei die dotierten Schichten durchweg höhere Werte aufweisen als die undotierten. Durch den Vergleich mit volumenempfindlichen Leitfähigkeits- und optischen Transmissionsmessungen wird auf eine Bandverbiegung an oxidierten Oberflächen von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Schichten geschlossen. Reduzierte SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ zeigen demnach keine Bandverbiegung. Im Falle von undotierten SnO_2 Schichten mit oxidierte Oberfläche ist dieser Sachverhalt aufgrund der äußerst geringen elektrischen Leitfähigkeit der Proben nicht eindeutig zu klären.

Im Gegensatz zu den Änderungen der Lage des Ferminiveaus an der Oberfläche wird ein starker Effekt auf die Austrittsarbeit festgestellt. Dies wird auf eine Änderung der Oberflächenterminierung der SnO_2 Oberflächen zurückgeführt. Entsprechend ändert sich das Ionisationspotential der Schichten. Die verschiedenen Oberflächenterminierungen sind eng mit den beiden formalen Oxidationsstufen des Sn (+II und +IV) verknüpft. Dies war für Einkristalloberflächen zwar bekannt, wurde jedoch für polykristalline SnO_2 Oberflächen noch nicht nachgewiesen.

Durch die *in situ* Präparation und Charakterisierung können erstmals absolute Werte für die Oberflächenpotentiale von in der Anwendung relevanten polykristallinen SnO_2 ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$) Schichten angegeben und, unter Rückgriff auf die bereits verfügbaren Daten zu ZnO (ZnO:Al) und In_2O_3 (ITO), verglichen werden. In Abbildung 11.1 sind die für die drei „Basis-TCOs“ abfahrbaren „Spielräume“ der Oberflächenpotentiale nebeneinander gezeigt. Diese können z.B. als wichtige Entscheidungshilfen bei der Auswahl von Elektrodenmaterialien in organischen Leuchtdioden und deren Prozessierung dienen.

Einfluss der Oberflächenenergien

Neben der Änderung der Oberflächenterminierung beeinflusst eine Variation des Sauerstoffdrucks während der Herstellung auch die kristallographische Vorzugsori-

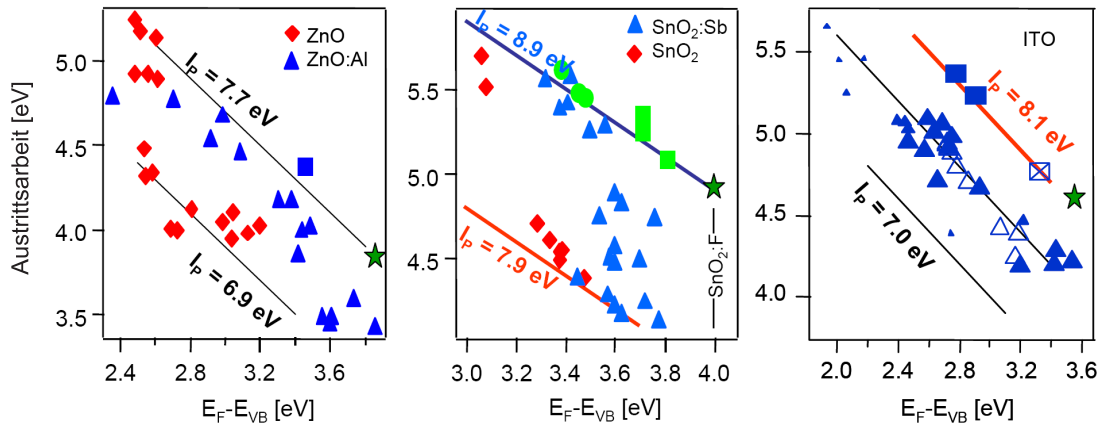


Abbildung 11.1.: Austrittsarbeit der „Basis-TCOs“ gegen Fermi-niveau-Position an der Oberfläche. Die Linien zeigen jeweils den Verlauf für ein konstantes Ionisationspotential I_p an. Die Sterne zeigen die größte Austrittsarbeit an, die für die höchste (bisher) gemessene Dotierung zu erwarten ist (s. auch [206, 346]).

entierung (Textur) von SnO₂ Schichten. Erklärt wird dieses Verhalten durch die ausgeprägte Abhängigkeit der Oberflächenenergien der verschiedenen SnO₂ Oberflächen vom chemischen Potential des Sauerstoffs, das von außen über die Temperatur und den Sauerstoffdruck (Sauerstoffanteil im Prozessgas) eingestellt werden kann.

Dieser Effekt kann z.B. ausgenutzt werden, um das Aufwuchsverhalten von Adsorbatschichten auf SnO₂ zu beeinflussen. Ein anwendungsrelevantes Beispiel, bei dem hochdotierte SnO₂ Dünnschichten als Frontkontakt zum Einsatz kommen, ist die CdTe-Dünnschichtsolarzelle, bei der Einbußen im Wirkungsgrad durch das Vorliegen von kleinen Löchern (*pinholes*) in der CdS-Pufferschicht/CdTe-Absorberschicht-Sequenz auftreten (Kurzschluss zwischen Front- und Rückkontakt). Abhängig von der Vorzugsorientierung des verwendeten Substrats wird ein unterschiedliches Aufwachsen der CdS-Pufferschicht und des CdTe-Absorbers beobachtet [246–248]. Die Dichte an *pinholes* könnte eventuell durch die geeignete Wahl der Textur des verwendeten Dünnschicht-Substrats verringert und die Effizienz der Solarzelle gesteigert werden. Ein weiteres Beispiel ist die Kontrolle des Oberflächendipols von Materialien mit polaren Oberflächen wie ZnO.

Das Konzept der Oberflächenenergie-kontrollierten Einstellung der Textur von Dünnschichten sollte sich auch auf andere Materialien und Herstellungsverfahren übertragen lassen.

Sauerstoffaustausch

Der Sauerstoffaustausch zwischen der Gasphase und SnO_2 Schichten wurde mit Hilfe von komplementären Hochdruck-PES und elektrischen Relaxationsmessungen untersucht. Hierbei wurden die Terminierung der Oberfläche und die Dotierung des Oxids, d.h. die Fermi-niveau-Position an der Oberfläche, als maßgebliche Einflussfaktoren gefunden.

Der Wechsel der Oberfläche von der reduzierten Terminierung (vorwiegend Sn^{2+}) zur oxidierten, stöchiometrischen Terminierung (vorwiegend Sn^{4+}) wurde bereits durch den starken Anstieg des Ionisationspotentials von $\sim 1\text{ eV}$ festgestellt. Die dissoziative Adsorption von Sauerstoff, ein wesentlicher Teilschritt des Sauerstoffaustauschs, ist an der reduzierten SnO_2 Oberfläche leicht möglich. Im Gegensatz hierzu kann Sauerstoff an der oxidierten Terminierung der SnO_2 Oberfläche kaum dissoziativ adsorbieren. Dieses Ergebnis war bereits bekannt und wird durch zahlreiche theoretische und praktische Arbeiten gestützt.

Während das unterschiedliche Adsorptionsverhalten gut durch den Oxidationszustand der SnO_2 Oberflächen beschrieben werden kann, erklärt dieses Modell jedoch nicht, warum der Sauerstoff an der Oberfläche nicht an das Volumen des SnO_2 weiter gegeben wird, selbst wenn bei extrem reduzierenden Bedingungen während der Herstellung eine hohe Dichte an Sauerstoffleerstellen vorliegt. Darüber hinaus ist der Sauerstoffaustausch für $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ auch für die oxidierte Oberflächenterminierung möglich. Zur Erklärung dieses Sachverhalts wurde ein Modell vorgeschlagen, das die Fermi-niveau-abhängige Bildungsenthalpie von Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche und im Volumen zur Grundlage hat. Für hohe Lagen des Fermi-niveaus, wie sie für Sb-dotiertes SnO_2 praktisch immer vorliegen, ist die Bildungsenthalpie einer Sauerstoffleestelle im Volumen gegenüber der Oberfläche erhöht, wodurch der Transport von Sauerstoff von der Oberfläche weg ins Volumen möglich ist. Demgegenüber sind für niedrige Fermi-niveau-Positionen, wie in oxidiertem, undotiertem SnO_2 , Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche energetisch günstiger als im Volumen. Dies führt zu einer Blockierung des Sauerstoffaustauschs durch die oxidierte Oberfläche, da der Sauerstoff nicht an das Volumen weiter gegeben wird, und so keine neuen Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche gebildet werden können, die essentiell für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase sind.

Durch die Oberflächenmodifikation von undotiertem SnO_2 mit einer $\sim 1\text{ nm}$ dünnen Schicht In_2O_3 konnte der Sauerstoffaustausch mit der Gasphase „eingeschaltet“

werden. Im Gegensatz zu SnO_2 zeigt In_2O_3 auch unter stark oxidierenden Bedingungen praktisch immer eine vorwiegend metallische Terminierung der Oberfläche. Durch die Beschichtung des SnO_2 mit In_2O_3 können daher die zuvor genannten, den Sauerstoffaustausch begrenzenden Mechanismen umgangen werden. Die defektchemischen Untersuchungen des SnO_2 mittels elektrischer Relaxationsmessungen bei vergleichsweise moderaten Temperaturen wurden nur so möglich.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen liefern fundamental neue Erkenntnisse und experimentelle Zugänge zum Sauerstoffaustausch an Oxidoberflächen, deren Bedeutung vermutlich weit über die untersuchte Materialklasse hinaus gehen. Die detaillierten Erkenntnisse sind nur über die Kombination der Oberflächenuntersuchungen und der Untersuchungen zur Defektchemie zugänglich.

Es ist zu erwarten, dass die Erkenntnisse bezüglich der Mechanismen zum Sauerstoffaustausch entscheidende Hinweise über die Auswirkungen verschiedener Prozessierungsschritte bei der Herstellung von TCO Schichten liefern. Darüber hinaus bieten sie wichtige Erkenntnisse zur prinzipiellen Funktionsweise verschiedener Gassensoren, die Rückwirkungen auf das Sensordesign haben können. Auch für andere Anwendungen wie Brennstoffzellen und Sauerstoffmembranen ist der Sauerstoffaustausch von großer Bedeutung. Die in dieser Arbeit bereits erzielten Ergebnisse lassen hoffen, dass über aufbauende systematische Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen Oberflächeneigenschaften und Sauerstoffaustausch sich weitreichende Erkenntnisse zu diesem bisher wenig verstandenen und technologisch bedeutsamen Phänomen gewinnen lassen.

Pt auf SnO_2

Pt ist ein vielfach verwendetes Kontaktmaterial für Oxide. Die SnO_2/Pt Grenzfläche ist insbesondere in SnO_2 basierten Gassensoren (Taguchi-Sensoren) von Bedeutung. Durch Temperexperimente der SnO_2/Pt Grenzfläche unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen wurde eine reversible Änderung der Schottky-Barrierenhöhe festgestellt. Die reversible Oxidation und Reduktion des SnO_2 an der Grenzfläche kann bereits bei einer Temperatur von 100°C ablaufen. Bei der Reduktion wird dabei die Bildung von metallischem Sn an der Grenzfläche beobachtet. Eine Oxidation des metallischen Pt auf der SnO_2 Oberfläche wird nicht festgestellt.

Die beobachtete Bildung von metallischem Sn ist aus thermodynamischer Sicht nicht zu erwarten. Zur Erklärung dieses Sachverhalts wurde daher ein Modell vor-

geschlagen, das auf der wesentlich höheren Löslichkeit von Wasserstoff gegenüber Sauerstoff (beide vorhanden im Restgas der Ultrahochvakuum-Kammer) basiert. Die deutlich höhere Löslichkeit von Wasserstoff könnte den effektiven Sauerstoffdruck an der SnO_2/Pt Grenzfläche derart herabsetzen, dass die Stabilität von SnO_2 bzw. SnO unterschritten und metallisches Sn gebildet wird. Analoge Ergebnisse existieren auch für die PZT/Pt Grenzfläche [306].

Die mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmte Schottky-Barriere hat keinen Einfluss auf die elektrischen Kontakteigenschaften der polykristallinen SnO_2/Pt Grenzfläche. Diese Diskrepanz wird durch einen inhomogenen Potentialverlauf entlang der Grenzfläche erklärt. Durch eine höhere Defektdichte an Korngrenzen könnte die Barriere dort für den Ladungsträgertransport niedriger sein, während die PES über große Bereiche des Kontakts mittelt.

Die Änderung der Barrierenhöhe kann jedoch einen starken Einfluss auf den elektrischen Widerstand Pt-sensibilisierter SnO_2 Gassensoren haben. In der Literatur wird Pt bisher als klassischer chemischer *Sensitizer* verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deutliche Hinweis auf einen elektronischen Sensibilisierungseffekt von Pt auf SnO_2 gefunden. Durch die reversible Änderung der Barrierenhöhe am SnO_2/Pt Kontakt ändert sich der Bandverlauf und damit die Ladungsträgerkonzentration in den SnO_2 Körnern, sowie der Ladungsträgertransport zwischen den Körnern. Je nach Größe der SnO_2 Körner im Vergleich zur Debye-Länge der Elektronen sind beide Effekte unterschiedlich stark ausgeprägt.

Ausblick

Die in dieser Arbeit an SnO_2 und $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Dünnschichten gewonnenen Erkenntnisse bieten einen guten Ansatzpunkt für weitere systematische Untersuchungen im Hinblick auf das Zusammenspiel von Oberflächen- und Volumeneigenschaften, die sich auch auf andere Materialsysteme erweitern lassen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diesbezüglich bereits einige, teils quantitative, systematische Einflussgrößen herausgearbeitet werden.

Im Hinblick auf das Materialsystem SnO_2 wäre die erfolgreiche Dotierung glatter kathodenzerstäubter Schichten eine vielversprechende Zielsetzung. Hierzu wäre eine enge Zusammenarbeit zwischen experimenteller und theoretischer Forschung sinnvoll. In diesem Zusammenhang könnten alternative Flour-Quellen zur Herstellung hochdotierter SnO_2 Schichten über die Magnetron-Kathodenzerstäubung

untersucht werden. Auch alternative Dotierstoffe könnten in diesem Zusammenhang von Interesse sein. Hierzu besteht noch Bedarf am Verständnis bezüglich der fundamentalen Dotier- und Kompensationsmechanismen in SnO_2 . Vorläufige theoretische Untersuchungen deuten darauf hin, dass sich SnO_2 aufgrund seiner robusten Defektstruktur möglicherweise sogar höher dotieren lassen sollte als z.B. ZnO oder In_2O_3 .

Darüber hinaus geniest ein genaueres Verständnis des Sauerstoffaustauschs höchste Bedeutung. Für die Untersuchung dieses bisher wenig verstandenen und technologisch hoch bedeutenden Phänomens bieten transparente leitfähige Oxide ideale Voraussetzungen, da durch ihre Leitfähigkeit detaillierte Untersuchungen zur elektronischen Struktur möglich sind und mittlerweile extensive Datensätze existieren. Im Hinblick auf den Sauerstoffaustausch, aber auch andere in dieser Arbeit betroffenen Effekte, wäre die Erweiterung der existierenden Untersuchungen an polykristallinen Schichten auf amorphe und einkristalline Systeme von Vorteil. So gewinnen amorphe Oxide immer mehr an Bedeutung in der Anwendung in Feldeffekttransistoren und organischen Leuchtdioden. Dabei sind die Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften, die absolut entscheidend für die Funktion der genannten Bauteile sind, bisher praktisch unbekannt. Ebenso ist die „Defektstruktur“ von amorphen Oxidsystemen bisher nicht verstanden. Einkristalline Systeme böten die Möglichkeit, den Einfluss verschiedener Oberflächenorientierungen zu beleuchten. Dadurch wäre auch ein detaillierter Abgleich mit der Theorie möglich. Ein Ansatzpunkt hierfür wäre die Herstellung epitaktischer SnO_2 Schichten. Wie bereits angedeutet sollten die hier vorgeschlagenen Untersuchungen jedoch nicht nur auf das Materialsystem SnO_2 begrenzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] HARTNAGEL, H. L. ; DAWAR, A. L. ; JAIN, A. K. ; JAGADISH, C.: *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol : Institute of Physics Publishing, 1995
- [2] GINLEY, David S. ; BRIGHT, Clark: Transparent Conducting Oxides. In: *MRS Bulletin* 25 (2000), Nr. 8, S. 15–18
- [3] JAGADISH, Chennupati (Hrsg.) ; PEARTON, Stephen J. (Hrsg.): *Zinc Oxide: Bulk, Thin Films and Nanostructures*. Oxford : Elsevier, 2006
- [4] GRANQVIST, C. G.: Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), Nr. 17, S. 1529–1598
- [5] ELLMER, Klaus (Hrsg.) ; KLEIN, Andreas (Hrsg.) ; RECH, Bernd (Hrsg.): *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer-Verlag, 2008
- [6] GÖPEL, W. ; HESSE, J. ; ZEMEL, J.N.: *Chemical and Biochemical Sensors*. Bd. 2: *Sensors: A Comprehensive Survey*. Weinheim : VCH, 1991
- [7] YAMAZOE, N. ; SAKAI, G. ; SHIMANOE, K.: Oxide semiconductor gas sensors. In: *Catalysis Surveys from Asia* 7 (2003), Nr. 1, S. 63–75
- [8] GURLO, Alexander ; BÂRSAN, Nicolae ; WEIMAR, Udo: Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides. In: FIERRO, J. L. G. (Hrsg.): *Metal Oxides - Chemistry and Applications*. Boca Raton : CCR Press, 2006, S. 683–738
- [9] GRANQVIST, C. G.: Window Coatings for the Future. In: *Thin Solid Films* 193 (1990), Nr. 1-2, S. 730–741
- [10] GRANQVIST, C. G.: Solar energy materials. In: *Advanced Materials* 15 (2003), Nr. 21, S. 1789–1803
- [11] SÄUBERLICH, Frank: *Oberflächen und Grenzflächen polykristalliner kathodenzerstäubter Zinkoxid-Dünnschichten*, TU-Darmstadt, Dissertation, 2006
- [12] GASSENBAUER, Yvonne: *Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indiumoxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2007
- [13] RIEDEL, E.: *Anorganische Chemie*. 3. New York : de Gruyter, 1994
- [14] NILES, D.W. ; RIOUX, D. ; HÖCHST, H.: A photoemission investigation of the SnO₂/CdS interface: A front contact interface study of CdS/CdTe solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 73 (1993), Nr. 9, S. 4586
- [15] FRITSCH, J. ; GUNST, S. ; THISSEN, A. ; GEGENWART, R. ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: CdTe thin films solar cells: The CdS/SnO₂ front contact. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 668 (2001), S. H5.1
- [16] JAEGERMANN, Wolfram ; KLEIN, Andreas ; FRITSCH, Jochen ; KRAFT, Daniel ; SPÄTH, Bettina: Interfaces in CdTe Solar Cells: From Idealized Concepts to Technology. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 865 (2005), S. F6.1
- [17] KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W. ; FRITSCH, J. ; HUNGER, R. ; KRAFT, D. ; SÄUBERLICH, F. ; SCHULMEYER, T. ; SPÄTH, B.: Interfaces in Thin Film Solar Cells. In: *31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Orlando, Florida, 2005

- [18] KITTEL, Charles: *Introduction to Solid State Physics*. 7. Chichester : John Wiley & Sons, 1996
- [19] MAIER, J.: *Festkörper - Fehler und Funktion*. Stuttgart : Teubner, 2000
- [20] BARSOUM, M. W.: *Fundamentals of Ceramics*. Bristol & Philadelphia : IOP, 2003 (Series in Materials Science and Engineering)
- [21] SCHMALZRIED, Hermann: *Chemical Kinetics of Solids*. Weinheim : VCH, 1995
- [22] ATKINS, Peter W.: *Physical Chemistry*. 5. Oxford : Oxford University Press, 1994
- [23] ZUNGER, A.: Practical doping principles. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), Nr. 1, S. 57–59
- [24] ELLMER, K.: Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. In: *Journal of Physics D* 34 (2001), Nr. 21, S. 3097–3108
- [25] ERHART, Paul ; KLEIN, Andreas ; ALBE, Karsten: First-principles study on the structure and stability of oxygen related point defects in zinc oxide. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 085213
- [26] LANY, S. ; ZUNGER, A.: Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides. In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Nr. 4, S. 045501
- [27] KILIC, Cetin ; ZUNGER, A.: Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. In: *Physical Review Letters* 88 (2002), S. 095501
- [28] GODINHO, K. G. ; WALSH, A. ; WATSON, G. W.: Energetic and Electronic Structure Analysis of Intrinsic Defects in SnO₂. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 1, S. 439–448
- [29] FRANK, G. ; KÖSTLIN, H.: Electrical Properties and Defect Model of Tin-Doped Indium Oxide Layers. In: *Applied Physics A* 27 (1982), S. 197–206
- [30] GONZÁLEZ, G. B. ; MASON, T. O. ; QUINTANA, J.P. ; WARSCHKOW, Oliver ; ELLIS, Donald E. ; HWANG, J.-H. ; HODGES, Jason P.: Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide. In: *Journal of Applied Physics* 96 (2004), Nr. 7, S. 3912–3920
- [31] SZE, S.M.: *Physics of Semiconductor Devices*. 2. New York : John Wiley & Sons, 1981
- [32] RHODERICK, E.H. ; WILLIAMS, R.H.: *Monographs in Electrical and Electronic Engineering*. Bd. 19: *Metal-Semiconductor Contacts*. 2. Oxford : Clarendon Press, 1988
- [33] BATZILL, M. ; DIEBOLD, U.: The surface and materials science of tin oxide. In: *Progress in Surface Science* 79 (2005), Nr. 2-4, S. 47–154
- [34] JAEGERMANN, W.: The semiconductor/electrolyte interface: A surface science approach. In: WHITE, R.E. (Hrsg.): *Modern Aspects of Electrochemistry* Bd. 30. New York : Plenum Press, 1996, S. 1–185
- [35] SCHOTTKY, W.: Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. In: *Zeitschrift für Physik* 113 (1939), S. 367
- [36] BARDEEN, J.: Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. In: *Physical Review* 71 (1947), Nr. 10, S. 717–727
- [37] COWLEY, A. M. ; SZE, S. M.: Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems. In: *Journal of Applied Physics* 36 (1965), S. 3212
- [38] KLEIN, A.: *Vorlesungsskript Halbleitergrenzflächen, Materialwissenschaft, TU-Darmstadt*. 2004

- [39] IHOKURA, K. ; WATSON, J.: *The Stannic Oxide Gas Sensor - Principles and Applications*. Boca Raton, FL : CRC Press, 1994
- [40] TAGUCHI, N.: *Gas-detecting device*, US-Patent 3631436. 1970
- [41] KOROTCENKOV, G.: Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 121 (2007), Nr. 2, S. 664–678
- [42] BARSAN, N. ; WEIMAR, U.: Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO₂ sensors in the presence of humidity. In: *Journal of Physics-Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 20, S. R813–R839
- [43] GURLO, A.: Interplay between O₂ and SnO₂: Oxygen ionosorption and spectroscopic evidence for adsorbed oxygen. In: *Chemphyschem* 7 (2006), Nr. 10, S. 2041–2052
- [44] MATSUSHIMA, S. ; TERAOKA, Y. ; MIURA, N. ; YAMAZOE, N.: Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide in Tin Dioxide-Based Gas Sensors. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 27 (1988), Nr. 10, S. 1798–1802
- [45] YAMAZOE, N.: New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 5 (1991), Nr. 1-4, S. 7–19
- [46] MIZSEI, J.: Activating Technology of SnO₂ Layers by Metal Particles from Ultrathin Metal-Films. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 16 (1993), Nr. 1-3, S. 328–333
- [47] HANYS, P. ; JANECEK, P. ; MATOLIN, V. ; KOROTCENKOV, G. ; NEHASIL, V.: XPS and TPD study of Rh/SnO₂ system - Reversible process of substrate oxidation and reduction. In: *Surface Science* 600 (2006), Nr. 18, S. 4233–4238
- [48] CHAUDHARY, V. A. ; MULLA, I. S. ; SAINKAR, S. R. ; BELHEKAR, A. A. ; VIJAYAMOHANAN, K.: Surface-ruthenated tin oxide as a novel hydrocarbon sensor. In: *Sensors and Actuators A-Physical* 65 (1998), Nr. 2-3, S. 197–202
- [49] CHAUDHARY, V. A. ; MULLA, I. S. ; SAINKAR, S. R. ; MANDALE, A. B. ; VIJAYAMOHANAN, K.: Surface ruthenated hydrocarbon sensor: statistical optimisation of sensitivity. In: *Sensors and Actuators A-Physical* 79 (2000), Nr. 3, S. 224–229
- [50] YAMAZOE, N. ; KUROKAWA, Y. ; SEIYAMA, T.: Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors. In: *Sensors and Actuators* 4 (1983), Nr. 2, S. 283–289
- [51] BLAUSTEIN, G. ; CASTRO, M.S. ; ALDAO, C.M.: Influence of frozen distributions of oxygen vacancies on tin oxide conductance. In: *Sensors and Actuators B* 55 (1999), S. 33–37
- [52] KAMP, B. ; MERKLE, R. ; LAUCK, R. ; MAIER, J.: Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide: Effects of dopants and oxygen partial pressure. In: *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005), Nr. 10, S. 3027–3039
- [53] RUHLAND, B. ; BECKER, T. ; MÜLLER, G.: Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 50 (1998), Nr. 1, S. 85–94
- [54] KOROTCENKOV, G. ; IVANOV, M. ; BLINOV, I. ; STETTER, J. R.: Kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response: The role of redox and adsorption/desorption processes in gas sensing effects. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), Nr. 7-8, S. 3987–3996
- [55] KISSINE, V. V. ; VOROSHILOV, S. A. ; SYSOEV, V. V.: A comparative study of SnO₂ and SnO: Cu thin films for gas sensor applications. In: *Thin Solid Films* 348 (1999), Nr. 1-2, S. 304–311

- [56] RANTALA, T. S. ; LANTTO, V. ; RANTALA, T. T.: Effects of mobile donors on potential distribution in grain contacts of sintered ceramic semiconductors. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), Nr. 12, S. 9206–9212
- [57] KAMP, B. ; MERKLE, R. ; MAIER, J.: Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide. In: *Sensors and Actuators B* 77 (2001), S. 534–542
- [58] BAUR, W. H.: Über Die Verfeinerung Der Kristallstrukturbestimmung Einiger Vertreter Des Rutiltyps - TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 Und MgF_2 . In: *Acta Crystallographica* 9 (1956), Nr. 5, S. 515–520
- [59] THIEL, B. ; HELBIG, R.: Growth of SnO_2 Single-Crystals by a Vapor-Phase Reaction Method. In: *Journal of Crystal Growth* 32 (1976), Nr. 2, S. 259–264
- [60] PANNETIER, J. ; DENES, G.: Tin(II) Oxide - Structure Refinement and Thermal-Expansion. In: *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* 36 (1980), Nr. Nov, S. 2763–2765
- [61] ROBERTSON, J.: Electronic structure of SnO_2 , GeO_2 , PbO_2 , TeO_2 and MgF_2 . In: *Journal of Physics C* 12 (1979), S. 4767
- [62] KOHNKE, E. E.: Electrical and Optical Properties of Natural Stannic Oxide Crystals. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23 (1962), Nr. 11, S. 1557
- [63] FRÖHLICH, D. ; KENKLIES, R. ; HELBIG, R.: Band-Gap Assignment in SnO_2 by 2-Photon Spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 41 (1978), Nr. 25, S. 1750–1751
- [64] FRÖHLICH, D. ; SONDERGELD, M.: Experimental-Techniques in 2-Photon Spectroscopy. In: *Journal of Physics E-Scientific Instruments* 10 (1977), Nr. 8, S. 761–766
- [65] ARAI, T.: The Study of the Optical Properties of Conducting Tin Oxide Films and Their Interpretation in Terms of a Tentative Band Scheme. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 15 (1960), Nr. 5, S. 916–927
- [66] REDDAWAY, S. F. ; WRIGHT, D. A.: Optical Properties of Tin Oxide Crystals. In: *British Journal of Applied Physics* 16 (1965), Nr. 2, S. 195–&
- [67] JARZEBSKI, Z. M. ; MARTON, J. P.: Physical-Properties of SnO_2 Materials .3. Optical-Properties. In: *Journal of the Electrochemical Society* 123 (1976), Nr. 10, S. C333–C346
- [68] CHOPRA, K. L. ; MAJOR, S. ; PANDYA, D. K.: Transparent Conductors - A Status Review. In: *Thin Solid Films* 102 (1983), Nr. 1, S. 1–46
- [69] SHANTHI, E. ; DUTTA, V. ; BANERJEE, A. ; CHOPRA, K. L.: Electrical and Optical-Properties of Undoped and Antimony-Doped Tin Oxide-Films. In: *Journal of Applied Physics* 51 (1980), Nr. 12, S. 6243–6251
- [70] SHANTHI, E. ; BANERJEE, A. ; DUTTA, V. ; CHOPRA, K. L.: Electrical and Optical-Properties of Tin Oxide-Films Doped with F and (Sb+F). In: *Journal of Applied Physics* 53 (1982), Nr. 3, S. 1615–1621
- [71] SUZUKI, K. ; MIZUHASHI, M.: Structural, Electrical and Optical-Properties of Rf-Magnetron-Sputtered SnO_2 -Sb Film. In: *Thin Solid Films* 97 (1982), Nr. 2, S. 119–127
- [72] STJERNA, B. ; GRANQVIST, C. G.: Optical and Electrical-Properties of SnO_x Thin-Films Made by Reactive Rf Magnetron Sputtering. In: *Thin Solid Films* 193 (1990), Nr. 1-2, S. 704–711
- [73] STJERNA, B. ; OLSSON, E. ; GRANQVIST, C. G.: Optical and Electrical-Properties of Radio-Frequency Sputtered Tin Oxide-Films Doped with Oxygen Vacancies, F, Sb, or Mo. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Nr. 6, S. 3797–3817

- [74] SAMSON, S. ; FONSTAD, C. G.: Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. In: *Journal of Applied Physics* 44 (1973), S. 4618–4621
- [75] FONSTAD, C. G. ; REDIKER, R. H.: Electrical Properties of High-Quality Stannic Oxide Crystals. In: *Journal of Applied Physics* 42 (1971), Nr. 7, S. 2911–2918
- [76] MAIER, J. ; GÖPEL, W.: Investigations of the Bulk Defect Chemistry of Polycrystalline Tin(IV) Oxide. In: *Journal of Solid State Chemistry* 72 (1988), Nr. 2, S. 293–302
- [77] ROBERTSON, J.: Defect levels of SnO₂. In: *Physical Review B* 30 (1984), Nr. 6, S. 3520
- [78] COX, P.A. ; EGDELL, R. G. ; HARDING, C. ; PATTERSON, W.R. ; TAVERNER, P.J.: Surface properties of antimony doped tin(IV) oxide: a study by electron spectroscopy. In: *Surface Science* 123 (1982), S. 179–203
- [79] EGDELL, R. G. ; FLAVELL, W. R. ; TAVENER, P.: Antimony-Doped Tin(IV) Oxide - Surface-Composition and Electronic-Structure. In: *Journal of Solid State Chemistry* 51 (1984), Nr. 3, S. 345–354
- [80] RASTOMJEE, C. S. ; EGDELL, R. G. ; LEE, M. J. ; TATE, T. J.: Observation of Conduction Electrons in Sb-Implanted SnO₂ by Ultraviolet Photoemission Spectroscopy. In: *Surface Science* 259 (1991), Nr. 3, S. L769–L773
- [81] JEON, S. J. ; LEE, J. J. ; KIM, J. T. ; KOO, S. M.: Stable antimony-doped tin oxide nano-sols and their films produced by a sol-coating method. In: *Journal of Ceramic Processing Research* 7 (2006), Nr. 4, S. 321–326
- [82] JUNG, D. W. ; PARK, D. W.: Synthesis of nano-sized antimony-doped tin oxide (ATO) particles using a DC arc plasma jet. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), Nr. 10, S. 5409–5413
- [83] V. MÜLLER, G. Štefanić J. Ba S. G. M. Rasp ; J. RATHOUSKY, D.Fattakhova-Rohlfing M. N. M. Niederberger: Highly Conducting Nanosized Monodispersed Antimony-Doped Tin Oxide Particles Synthesized via Nonaqueous Sol-Gel Procedure. In: *Chemistry of Materials* 21 (2009), Nr. 21, S. 5229–5236
- [84] ÀGOSTON, P.: *unveröffentlichte Arbeiten zur Defektchemie von Zinnoxid*
- [85] PAIER, J. ; MARSMAN, M. ; HUMMER, K. ; KRESSE, G. ; GERBER, I. C. ; ANGYAN, J. G.: Screened hybrid density functionals applied to solids. In: *Journal of Chemical Physics* 124 (2006), Nr. 15, S. 154709
- [86] HEYD, J. ; SCUSERIA, G. E. ; ERNZERHOF, M.: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. In: *Journal of Chemical Physics* 118 (2003), Nr. 18, S. 8207
- [87] BATZILL, M. ; KATSIEV, K. ; BURST, J. M. ; DIEBOLD, U. ; CHAKA, A. M. ; DELLEY, B.: Gas-phase-dependent properties of SnO₂ (110), (100), and (101) single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties. In: *Physical Review B* 72 (2005), Nr. 16, S. 165414
- [88] EGDELL, R. G. ; REBANE, J. ; WALKER, T. J. ; LAW, D. S. L.: Competition between initial- and final-state effects in valence- and core-level x-ray photoemission of Sb-doped SnO₂. In: *Physical Review B* 59 (1999), Nr. 3, S. 1792–1799
- [89] CAVICCHI, R. ; TARLOV, M. ; SEMANCIK, S.: Preparation of well ordered, oxygen-rich SnO₂(110) surfaces via oxygen plasma treatment. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 8 (1990), Nr. 3, S. 2347
- [90] COX, D.F. ; FRYBERGER, T.B. ; SEMANCIK, S.: Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂(110)-1x1 surface. In: *Physical Review B* 38 (1988), S. 2072

- [91] COX, D.F. ; FRYBERGER, T.B. ; ERICKSON, J.W. ; SEMANCIK, S.: Summary Abstract: Surface properties of clean and gas-dosed SnO₂(110). In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 5 (1987), S. 1170
- [92] SINNER-HETTENBACH, Martin: *SnO₂(110) and Nano-SnO₂: Characterization by Surface Analytical Techniques*, Diss., 2000
- [93] SINNER-HETTENBACH, M. ; GOTHELID, M. ; WEISS, T. ; BARSAN, N. ; WEIMAR, U. ; SCHENCK, H. von ; GIOVANELLI, L. ; LE LAY, G.: Electronic structure of SnO₂(110)-4 x 1 and sputtered SnO₂(110) revealed by resonant photoemission. In: *Surface Science* 499 (2002), Nr. 1, S. 85–93
- [94] PIERSON, H.O.: *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. 2. Park Ridge, USA : Noyes, 1999
- [95] SUNDARAM, K. B. ; BHAGAVAT, G. K.: Chemical Vapor-Deposition of Tin Oxide-Films and Their Electrical-Properties. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 14 (1981), Nr. 2, S. 333–338
- [96] PAPADOPOULOS, N. D. ; TSAKIRIDIS, P. E. ; HRISTOFOROU, E.: Structural and electrical properties of undoped SnO₂ films developed by a low cost CVD technique with two different methods: Comparative study. In: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7 (2005), Nr. 5, S. 2693–2706
- [97] TABATA, O. ; TANAKA, T. ; WASEDA, M. ; KINUHARA, K.: New Cvd Technique for the Preparation of Transparent Conducting Films. In: *Surface Science* 86 (1979), Nr. Jul, S. 230–237
- [98] KANE, J. ; SCHWEIZER, H. P. ; KERN, W.: Chemical Vapor-Deposition of Transparent, Electrically Conductive Tin Oxide-Films Formed from Dibutyl Tin Diacetate. In: *Journal of the Electrochemical Society* 122 (1975), Nr. 8, S. 1144–1149
- [99] GEFFROY, B. ; LE ROY, P. ; PRAT, C.: Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. In: *Polymer International* 55 (2006), Nr. 6, S. 572–582
- [100] MENG, G. Y. ; SONG, H. Z. ; WANG, H. B. ; XIA, C. R. ; PENG, D. K.: Progress in ion-transport inorganic membranes by novel chemical vapor deposition (CVD) techniques. In: *Thin Solid Films* 409 (2002), Nr. 1, S. 105–111
- [101] WASA, Kiyotaka ; KITABATAKE, Makoto ; ADACHI, Hideaki: *Thin Film Materials Technology - Sputtering of Compound Materials*. 1. Berlin : Springer, 2004
- [102] SHIGESATO, Y. ; SHIN, N. ; KAMEI, M. ; SONG, P. K. ; YASUI, I.: Study on fluorine-doped indium oxide films deposited by RF magnetron sputtering. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* 39 (2000), Nr. 11, S. 6422–6426
- [103] ELLMER, Klaus: Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. In: *Journal of Physics D* 33 (2000), S. R17–R32
- [104] OHRING, Milton: *Materials Science of Thin Films*. 2nd. San Diego : Academic Press, 2002
- [105] H. HÄNSEL, W. N.: *Physik: Elektrizität, Optik, Raum und Zeit*. Bd. 2. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 1993
- [106] PENNING, F. M.: *Coating by Cathode Disintegration* US-Patent 2146 025. 1935
- [107] IDO, S. ; NAKAMURA, K.: Computational simulations on electron orbits in magnetron sputtering plasmas. In: *Vacuum* 47 (1996), Nr. 6-8, S. 1035–1038

- [108] KAY, E.: Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 4, S. 760
- [109] CHAPMAN, Brian: *Glow discharge processes*. New York : John Wiley & Sons, 1980
- [110] RAMSAUER, C.: Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen. In: *Annalen der Physik* 64 (1921), Nr. 6, S. 513–540
- [111] ALLIS, W. P. ; MORSE, P. M.: Theorie der Streuung langsamer Elektronen an Atomen. In: *Zeitschrift für Physik* 70 (1931), Nr. 9-10, S. 567–582
- [112] JOHNSON, W. R. ; GUET, C.: Elastic-Scattering of Electrons from Xe, Cs+, and Ba2+. In: *Physical Review A* 49 (1994), Nr. 2, S. 1041–1048
- [113] SURENDRA, M. ; GRAVES, D. B. ; JELLUM, G. M.: Self-Consistent Model of a Direct-Current Glow-Discharge - Treatment of Fast Electrons. In: *Physical Review A* 41 (1990), Nr. 2, S. 1112–1125
- [114] HAGSTRUM, H. D.: Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions. In: *Physical Review* 96 (1954), Nr. 2, S. 336–365
- [115] HAGSTRUM, H. D.: Auger Ejection of Electrons from Molybdenum by Noble Gas Ions. In: *Physical Review* 104 (1956), Nr. 3, S. 672–683
- [116] BALL, D. J.: Plasma Diagnostics and Energy Transport of a DC Discharge Used for Sputtering. In: *Journal of Applied Physics* 43 (1972), Nr. 7, S. 3047
- [117] ROBERTSON, J. K. ; CLAPP, C. W.: Removal of Metallic Deposits by High-Frequency Currents. In: *Nature* 132 (1933), S. 479–480
- [118] FRANZ, G.: *Kalte Plasmen: Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen*. Berlin : Springer-Verlag, 1990
- [119] MATTOX, D.M.: Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 7 (1989), Nr. 3, S. 1105–1114
- [120] PATTERSON, W. L. ; SHIRN, G. A.: Sputtering of Nickel-Chromium Alloys. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 4 (1967), Nr. 6, S. 343–&
- [121] SHIRN, G. A. ; PATTERSON, W. L.: Vacuum Systems for Sputtering. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 7 (1970), Nr. 3, S. 453
- [122] RIETH, Loren W. ; HOLLOWAY, Paul H.: Influence of negative ion resputtering on ZnO:Al thin films. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 22 (2004), Nr. 1, S. 20–29
- [123] KESTER, D. J. ; MESSIER, R.: Micro-Effects of Resputtering Due to Negative-Ion Bombardment of Growing Thin-Films. In: *Journal of Materials Research* 8 (1993), Nr. 8, S. 1938–1957
- [124] GASSENBAUER, Y. ; WACHAU, A. ; KLEIN, A.: Chemical and Electronic Properties of the ITO/Al₂O₃ Interface. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), Nr. 17, S. 3049–3054
- [125] TOMINAGA, K. ; KURODA, K. ; TADA, O.: Radiation Effect Due to Energetic Oxygen-Atoms on Conductive Al-Doped ZnO Films. In: *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1* 27 (1988), Nr. 7, S. 1176–1180
- [126] MINAMI, T. ; NANTO, H. ; SATO, H. ; TAKATA, S.: Effect of Applied External Magnetic-Field on the Relationship between the Arrangement of the Substrate and the Resistivity of Aluminum-Doped ZnO Thin-Films Prepared by Rf Magnetron Sputtering. In: *Thin Solid Films* 164 (1988), S. 275–279
- [127] KESTER, D. J. ; MESSIER, R.: Macro-Effects of Resputtering Due to Negative-Ion Bombardment of Growing Thin-Films. In: *Journal of Materials Research* 8 (1993), Nr. 8, S. 1928–1937

- [128] JAGER, S. ; SZYSZKA, B. ; SZCZYRBOWSKI, J. ; BRAUER, G.: Comparison of transparent conductive oxide thin films prepared by a.c. and d.c. reactive magnetron sputtering. In: *Surface & Coatings Technology* 98 (1998), Nr. 1-3, S. 1304–1314
- [129] HATA, T. ; NAKANO, S. ; MASUDA, Y. ; SASAKI, K. ; HANEDA, Y. ; WASA, K.: Heteroepitaxial growth of YSZ films on Si(100) substrate by using new metallic mode of reactive sputtering. In: *Vacuum* 51 (1998), Nr. 4, S. 583–590
- [130] STJERNA, B. ; GRANQVIST, C. G. ; SEIDEL, A. ; HAGGSTROM, L.: Characterization of Rf-Sputtered SnO₂ Thin-Films by Electron-Microscopy, Hall-Effect Measurement, and Mossbauer Spectrometry. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 12, S. 6241–6245
- [131] KLEIN, Andreas ; SÄUBERLICH, Frank: Surfaces and Interfaces of Sputter-Deposited ZnO Films. In: ELLMER, K. (Hrsg.) ; KLEIN, A. (Hrsg.) ; RECH, B. (Hrsg.): *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Berlin : Springer-Verlag, 2008, S. 125–185
- [132] GUDMUNDSSON, J. T. ; THORSTEINSSON, E. G.: Oxygen discharges diluted with argon: dissociation processes. In: *Plasma Sources Science & Technology* 16 (2007), Nr. 2, S. 399–412
- [133] HENRICH, V. E. ; COX, P. A.: *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge : Cambridge University Press, 1994
- [134] ENSLING, David: *Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung nasschemisch hergestellter Pt/n-GaAs-Schottky-Kontakte*, TU-Darmstadt, Diplomarbeit, 2001
- [135] KRAFT, Daniel: *Präparation und Charakterisierung von Dünnschichtmaterialsystemen für die Rückkontaktbildung bei polykristallinen CdTe-Dünnschichtsolarzellen*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2004
- [136] SCHULMEYER, Thomas: *Mechanismen der Grenzflächenbildung des Cu(In,Ga)Se₂-Systems*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2005
- [137] KÖRBER, C. ; HARVEY, S. P. ; MASON, T. O. ; KLEIN, A.: Barrier heights at the SnO₂/Pt interface: In situ photoemission and electrical properties. In: *Surface Science* 602 (2008), Nr. 21, S. 3246–3252
- [138] SCHAFRANEK, Robert: *Kathodenzerstäubte (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten für steuerbare Mikrowellenkomponenten Material-, Bauteil- und Grenzflächeneigenschaften*, TU Darmstadt, Ph.D., 2009
- [139] KÖRBER, C. ; AGOSTON, P. ; KLEIN, A.: Surface and bulk properties of sputter deposited undoped and Sb-doped SnO₂ thin films. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 139 (2009), Nr. 2, S. 665–672
- [140] EINSTEIN, Albert: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 132
- [141] KLEIN, A. ; MAYER, T. ; THISEN, A. ; JAEGERMANN, W.: Photoelectron spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry. In: *Bunsen-Magazin* 10 (2008), S. 124–139
- [142] WOODRUFF, D. P. ; DELCHAR, T. A.: *Modern techniques of surface science*. 2nd Edition. Cambridge : Cambridge University Press, 1994
- [143] EGELHOFF, W.F.: Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids. In: *Surface Science Reports* 6 (1987), S. 253–415
- [144] FEUERBACHER, B. ; FITTON, B. ; WILLIS, R. F.: *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*. New York : John Wiley & Sons, 1978

- [145] CARDONA, M. (Hrsg.) ; LEY, L. (Hrsg.): *Photoemission in Solids I*. Berlin : Springer Verlag, 1978 (Topics in Applied Physics)
- [146] CARDONA, M. (Hrsg.) ; LEY, L. (Hrsg.): *Photoemission in Solids II*. Berlin : Springer Verlag, 1979 (Topics in Applied Physics)
- [147] MOULDER, J.F. ; STICKLE, W.F. ; SOBOL, P.E. ; BOMBEN, K.D.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie : Physical Electronics, Inc., 1995
- [148] BRIGGS, D.: *Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*. London : Hayden, 1977
- [149] BRIGGS, D ; SEAH, M. P.: *Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy*. New York : John Wiley & Sons, 1983
- [150] ERTL, G. ; KÜPPERS, J.: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Weinheim : Verlag Chemie, 1985
- [151] HÜFNER, S.: *Photoelectron spectroscopy*. Berlin : Springer-Verlag, 1995 (Springer series in Solid-State Sciences)
- [152] GADZUK, J. W.: Screening Energies in Photoelectron-Spectroscopy of Localized Electron Levels. In: *Physical Review B* 14 (1976), Nr. 6, S. 2267–2280
- [153] RHODIN, T. N. ; GADZUK, J. W.: In: RHODIN, T. N. (Hrsg.) ; ERTL, G. (Hrsg.): *The Nature of the Surface Chemical Bond*. Amsterdam : North-Holland, 1979, S. 113–273
- [154] SEAH, M.P. ; DENCH, W.A.: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A standard data base for inelastic mean free paths in solids. In: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), S. 2–11
- [155] KRAUT, E. A. ; GRANT, R. W. ; WALDROP, J. R. ; KOWALCZYK, S. P.: Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra - Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials. In: *Physical Review Letters* 44 (1980), Nr. 24, S. 1620–1623
- [156] GRANT, R. W. ; WALDROP, J. R. ; KOWALCZYK, S. P. ; A., Kraut E.: Correlation of GaAs surface chemistry and interface Fermi-level position: A single defect model interpretation. In: *J. Vac. Sci. Technology* 19 (1981), Nr. 3
- [157] KRAUT, E. A. ; GRANT, R. W. ; WALDROP, J. R. ; KOWALCZYK, S. P.: Semiconductor Core-Level to Valence-Band Maximum Binding-Energy Differences - Precise Determination by X-Ray Photoelectron-Spectroscopy. In: *Physical Review B* 28 (1983), Nr. 4, S. 1965–1977
- [158] SCHAFRANEK, R. ; PAYAN, S. ; MAGLIONE, M. ; KLEIN, A.: Barrier height at (Ba,Sr)TiO₃/Pt interfaces studied by photoemission. In: *Physical Review B* 77 (2008), Nr. 19, S. 195310
- [159] PAUW, L.J. van d.: A Method of Measuring Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. In: *Phillips Research Reports* 13 (1958), S. 1
- [160] PETRITZ, R. L.: Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films. In: *Physical Review* 104 (1956), Nr. 6, S. 1508–1516
- [161] SETO, J. Y. W.: Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films. In: *Journal of Applied Physics* 46 (1975), Nr. 12, S. 5247–5254
- [162] ORTON, J. W. ; GOLDSMITH, B. J. ; POWELL, M. J. ; CHAPMAN, J. A.: Temperature-Dependence of Intergrain Barriers in Polycrystalline Semiconductor-Films. In: *Applied Physics Letters* 37 (1980), Nr. 6, S. 557–559
- [163] YOUNG, D. L. ; COUTTS, T. J. ; KAYDANOV, V. I. ; GILMORE, A. S. ; MULLIGAN, W. P.: Direct measurement of density-of-states effective mass and scattering para-

- meter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 18 (2000), Nr. 6, S. 2978–2985
- [164] YOUNG, D. L. ; COUTTS, T. J. ; KAYDANOV, V. I.: Density-of-states effective mass and scattering parameter measurements by transport phenomena in thin films. In: *Review of Scientific Instruments* 71 (2000), Nr. 2, S. 462–466
- [165] IBACH, H. ; LÜTH, H.: *Festkörperphysik*. 6. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2002
- [166] TRESTMANMATTIS, A. ; DORRIS, S. E. ; MASON, T. O.: Measurement and Interpretation of Thermopower in Oxides. In: *Journal of the American Ceramic Society* 66 (1983), Nr. 8, S. 589–592
- [167] JONKER, G. H.: Application of Combined Conductivity and Seebeck-Effect Plots for Analysis of Semiconductor Properties. In: *Philips Research Reports* 23 (1968), Nr. 2, S. 131
- [168] SMITH, R. A.: *Semiconductors*. London : Cambridge University Press, 1961
- [169] DÜNWALD, H. ; WAGNER, C.: Methodik der Messung von Diffusionsgeschwindigkeiten bei Lösungsvorgängen von Gasen in festen Phasen. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie. Abt. B* 224 (1934), S. 35–58
- [170] PRICE, J. B. ; WAGNER, J. B.: Determination of Chemical Diffusion Coefficients in Single Crystals of CoO and NiO. In: *Zeitschrift Für Physikalische Chemie-Frankfurt* 49 (1966), Nr. 3-5, S. 257
- [171] CRANK, John: *The Mathematics of Diffusion*. 2nd. Oxford : Oxford University Press, 1979
- [172] WIRTZ, G. P. ; TAKIAR, H. P.: Oxygen Diffusion in Vapor-Deposited Indium Oxide-Films. In: *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), Nr. 12, S. 748–752
- [173] IKUMA, Y. ; MURAKAMI, T.: Oxygen tracer diffusion in polycrystalline In₂O₃. In: *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 8, S. 2698–2702
- [174] KLEIN, Andreas: Interface Analysis of Thin Film Solar Cells using Photoelectron Spectroscopy. In: *Advances in Solid State Physics* 44 (2004), S. 13–26
- [175] ENSLING, David ; THISSEN, Andreas ; GASSENBAUER, Yvonne ; KLEIN, Andreas ; JAEGERMANN, Wolfram: In-situ preparation and analysis of functional oxides. In: *Advanced Engineering Materials* 7 (2005), Nr. 10, S. 945–949
- [176] OGLETREE, D. F. ; BLUHM, H. ; LEBEDEV, G. ; FADLEY, C. S. ; HUSSAIN, Z. ; SALMERON, M.: A differentially pumped electrostatic lens system for photoemission studies in the millibar range. In: *Review of Scientific Instruments* 73 (2002), Nr. 11, S. 3872–3877
- [177] BLUHM, H. ; HÄVECKER, M. ; KNOP-GERICKE, A. ; KISKINOVA, M. ; SCHLÖGL, R. ; SALMERON, M.: In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of gas-solid interfaces at near-ambient conditions. In: *Mrs Bulletin* 32 (2007), Nr. 12, S. 1022–1030
- [178] VASS, E. M. ; HÄVECKER, M. ; ZAFEIRATOS, S. ; TESCHNER, D. ; KNOP-GERICKE, A. ; SCHLÖGL, R.: The role of carbon species in heterogeneous catalytic processes: an in situ soft x-ray photoelectron spectroscopy study. In: *Journal of Physics-Condensed Matter* 20 (2008), Nr. 18, S. 184016
- [179] MINAMI, Tadatsugu: Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. In: *Semiconductor Science and Technology* 20 (2005), S. S35–S44

- [180] MINAMI, Tadatsugu: New n-type Transparent Conducting Oxides. In: *MRS Bulletin* 25 (August) (2000), S. 38
- [181] HUNG, L. S. ; CHEN, C. H.: Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. In: *Materials Science & Engineering R-Reports* 39 (2002), Nr. 5-6, S. 143–222
- [182] RIESS, W. ; BEIERLEIN, T. A. ; RIEL, H.: Optimizing OLED structures for a-Si display applications via combinatorial methods and enhanced outcoupling. In: *Physica Status Solidi a-Applied Research* 201 (2004), Nr. 6, S. 1360–1371
- [183] MAISSEL, Leon I. (Hrsg.) ; GLANG, Reinhard (Hrsg.): *Handbook of thin film technology*. New York : McGraw-Hill, 1983
- [184] MCGINLEY, C. ; BORCHERT, H. ; PFLUGHOEFFT, M. ; AL MOUSSALAMI, S. ; CASTRO, A. R. B. ; HAASE, M. ; WELLER, H. ; MÖLLER, T.: Dopant atom distribution and spatial confinement of conduction electrons in Sb-doped SnO₂ nanoparticles. In: *Physical Review B* 64 (2001), Nr. 24, S. 245312
- [185] SLATER, B. ; CATLOW, C. R. A. ; GAY, D. H. ; WILLIAMS, D. E. ; DUSASTRE, V.: Study of surface segregation of antimony on SnO₂ surfaces by computer simulation techniques. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), Nr. 48, S. 10644–10650
- [186] DUSASTRE, V. ; WILLIAMS, D. E.: Sb(III) as a surface site for water adsorption on Sn(Sb)O₂, and its effect on catalytic activity and sensor behavior. In: *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 35, S. 6732–6737
- [187] SZCZUKO, D. ; WERNER, J. ; OSWALD, S. ; BEHR, G. ; WETZIG, K.: XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO₂. In: *Applied Surface Science* 179 (2001), Nr. 1-4, S. 301–306
- [188] MARLEY, J. A. ; DOCKERTY, R. C.: Electrical Properties of Stannic Oxide Single Crystals. In: *Physical Review* 140 (1965), Nr. 1A, S. A304
- [189] BATZILL, M.: Surface science studies of gas sensing materials: SnO₂. In: *Sensors* 6 (2006), Nr. 10, S. 1345–1366
- [190] BATZILL, M. ; DIEBOLD, U.: Surface studies of gas sensing metal oxides. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007), Nr. 19, S. 2307–2318
- [191] SEMANCIK, S. ; COX, D. F.: Fundamental Characterization of Clean and Gas-Dosed Tin Oxide. In: *Sensors and Actuators* 12 (1987), Nr. 2, S. 101–106
- [192] COX, D. F. ; FRYBERGER, T. B. ; SEMANCIK, S.: Surface Reconstructions of Oxygen Deficient SnO₂(110). In: *Surface Science* 224 (1989), Nr. 1-3, S. 121–142
- [193] SEMANCIK, S. ; FRYBERGER, T. B.: Model Studies of SnO₂-Based Gas Sensors - Vacancy Defects and Pd Additive Effects. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 1 (1990), Nr. 1-6, S. 97–102
- [194] ERICKSON, J. W. ; FRYBERGER, T. B. ; SEMANCIK, S.: Metal-Semiconductor Interfaces on SnO₂(110). In: *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 6 (1988), Nr. 3, S. 1593–1598
- [195] FRESART, E. de ; DARVILLE, J. ; GILLES, J. M.: Influence of the Surface Reconstruction on the Work Function and Surface Conductance of (110)SnO₂. In: *Applied Surface Science* 11-2 (1982), Nr. Jul, S. 637–651
- [196] BURSTEIN, E.: Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. In: *Physical Review* 93 (1954), Nr. 3, S. 632–633
- [197] MOSS, T. S.: The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. In: *Proceedings of the Physical Society of London Section B* 67 (1954), Nr. 418, S. 775–782

- [198] LOTTER, E.: *Diplot für Windows Vers. 4.1b*
- [199] WEIHER, R.L. ; LEY, R.P.: Optical Properties of Indium Oxide. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1966), Nr. 1, S. 299–302
- [200] MOTT, N.F. ; DAVIS, E.A.: *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford : Clarendon Press, 1979
- [201] TERRIER, C. ; CHATELON, J. P. ; ROGER, J. A.: Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. In: *Thin Solid Films* 295 (1997), Nr. 1-2, S. 95–100
- [202] MADELUNG, O.: *Semiconductors - Basic Data*. 2. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1996
- [203] ROCKENBERGER, J. ; FELDE, U. zum ; TISCHER, M. ; TROGER, L. ; HAASE, M. ; WELLER, H.: Near edge X-ray absorption fine structure measurements (XANES) and extended x-ray absorption fine structure measurements (EXAFS) of the valence state and coordination of antimony in doped nanocrystalline SnO₂. In: *Journal of Chemical Physics* 112 (2000), Nr. 9, S. 4296–4304
- [204] CHADWICK, A. V.: Exafs Studies of Dopant Sites in Metal-Oxides. In: *Solid State Ionics* 63-5 (1993), S. 721–727
- [205] BERRY, F. J. ; LAUNDY, B. J.: Sb-121 Mossbauer Study of the Effects of Calcination on the Structure of Tin-Antimony Oxides. In: *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* (1981), Nr. 6, S. 1442–1444
- [206] KLEIN, A. ; KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; SÄUBERLICH, F. ; GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R.: Surface Potentials of Magnetron Sputtered Transparent Conducting Oxides. In: *Thin Solid Films* (2009), S. doi:10.1016/j.tsf.2009.05.057
- [207] GASSENBAUER, Yvonne ; KLEIN, Andreas: Electronic surface properties of rf-magnetron sputtered In₂O₃:Sn. In: *Solid State Ionics* 173 (2004), S. 141–145
- [208] GASSENBAUER, Yvonne ; KLEIN, Andreas: Electronic and chemical properties of ITO surfaces and ITO/ZnPc interfaces studied in-situ by photoelectron spectroscopy. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 4793–4801
- [209] KOROTKOV, R.Y. ; RICOU, P. ; FARRAN, A.J.E.: Preferred orientations in polycrystalline SnO₂ films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition. In: *Thin Solid Films* 502 (2006), Nr. 1-2, S. 79–87
- [210] VIROLA, H. ; NIINISTÖ, L.: Controlled growth of antimony-doped tin dioxide thin films by atomic layer epitaxy. In: *Thin Solid Films* 251 (1994), Nr. 2, S. 127–135
- [211] PARAGUAY-DELGADO, F. ; MIKI-YOSHIDA, M. ; ANTUNEZ, W. ; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J. ; VOROBIEV, Y.V. ; PROKHOROV, E.: Morphology and microstructure of textured SnO₂ thin films obtained by spray pyrolysis and their effect on electrical and optical properties. In: *Thin Solid Films* 516 (2007), Nr. 6, S. 1104–1111
- [212] VETRONE, Jim ; CHUNG, Yip-Wah: Organometallic chemical vapor deposition of SnO₂ single crystal and polycrystalline films. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 9 (1991), Nr. 6, S. 3041–3047
- [213] DAWAR, A. L. ; KUMAR, A. ; SHARMA, S. ; TRIPATHI, K. N. ; MATHUR, P. C.: Effect of Laser Irradiation on Structural, Electrical and Optical-Properties of SnO₂ Films. In: *Journal of Materials Science* 28 (1993), Nr. 3, S. 639–644
- [214] MONTILLA, F. ; MORALLON, E. ; DE BATTISTI, A. ; BARISON, S. ; DAOLIO, S. ; VAZQUEZ, J. L.: Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. 3. XPS and SIMS characterization. In: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 41, S. 15976–15981

- [215] TERRIER, C. ; CHATELON, J. P. ; ROGER, J. A. ; BERJOAN, R. ; DUBOIS, C.: Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the sol-gel method. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10 (1997), Nr. 1, S. 75–81
- [216] EGDELL, R. G. ; WALKER, T. J. ; BEAMSON, G.: The screening response of a dilute electron gas in core level photoemission from Sb-doped SnO₂. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 128 (2003), Nr. 1, S. 59–66
- [217] GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A. ; ZAFEIRATOS, S. ; HÄVECKER, M. ; KNOP-GERICKE, A. ; SCHLÖGL, R.: Surface potential changes of semiconducting oxides monitored by high-pressure photoelectron spectroscopy: Importance of electron concentration at the surface. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 35-36, S. 3123–3127
- [218] GASSENBAUER, Y. ; SCHAFRANEK, R. ; KLEIN, A.: Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In₂O₃. In: *Physical Review B* 73 (2006), Nr. 24, S. 245312
- [219] SHIRLEY, D. A.: Valence Band-Structure from High-Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In: *Bulletin of the American Physical Society* 18 (1973), Nr. 3, S. 314–315
- [220] ARMSTRONG, B. H.: Spectrum Line Profiles - Voigt Function. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 7 (1967), Nr. 1, S. 61
- [221] HARVEY, S. P. ; MASON, T. O. ; KÖRBER, C. ; GASSENBAUER, Y. ; KLEIN, A.: Evidence for surface dipole modifications in In₂O₃-based transparent conductors. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 25, S. 252106
- [222] MICHEL, H.-J. ; LEISTE, H. ; SCHIERBAUM, K.D. ; HALBRITTER, J.: Adsorbates and their effects on gas sensing properties of sputtered SnO₂ films. In: *Applied Surface Science* 126 (1998), S. 57–64
- [223] NAGASAWA, Y. ; CHOSO, T. ; KARASUDA, T. ; SHIMOMURA, S. ; OUYANG, F. ; TABATA, K. ; YAMAGUCHI, Y.: Photoemission study of the interaction of a reduced thin film SnO₂ with oxygen. In: *Surface Science* 435 (1999), S. 226–229
- [224] KAWABE, T. ; SHIMOMURA, S. ; KARASUDA, T. ; TABATA, K. ; SUZUKI, E. ; YAMAGUCHI, Y.: Photoemission study of dissociatively adsorbed methane on a pre-oxidized SnO₂ thin film. In: *Surface Science* 448 (2000), Nr. 2-3, S. 101–107
- [225] JING, L. Q. ; XU, Z. L. ; SUN, X. J. ; SHANG, J. ; CAI, W. M.: The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles. In: *Applied Surface Science* 180 (2001), Nr. 3-4, S. 308–314
- [226] CACERES, D. ; COLERA, I. ; VERGARA, I. ; GONZALEZ, R. ; ROMAN, E.: Characterization of MgO thin films grown by rf-sputtering. In: *Vacuum* 67 (2002), Nr. 3-4, S. 577–581
- [227] ASWAL, D. K. ; MUTHE, K. P. ; TAWDE, S. ; CHODHURY, S. ; BAGKAR, N. ; SINGH, A. ; GUPTA, S. K. ; YAKHMI, J. V.: XPS and AFM investigations of annealing induced surface modifications of MgO single crystals. In: *Journal of Crystal Growth* 236 (2002), Nr. 4, S. 661–666
- [228] LIU, P. ; KENDELEWICZ, T. ; GORDON, G. E. ; PARKS, G. A.: Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part I: Synchrotron X-ray photoemission studies of low-defect surfaces. In: *Surface Science* 413 (1998), S. 287–314
- [229] LIU, P. ; KENDELEWICZ, T. ; BROWN, G. E.: Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part II: Synchrotron photoemission studies of defective surfaces. In: *Surface Science* 413 (1998), S. 315–332

- [230] PURVIS, K. L. ; LU, G. ; SCHWARTZ, J. ; BERNASEK, S. L.: Surface characterization and modification of indium tin oxide in ultrahigh vacuum. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), Nr. 8, S. 1808–1809
- [231] MEIER, Ulrich: *Grenzflächenverhalten und Morphologie des ZnO/Si Heterokontaktes: Eine Photoemissionsstudie*, BTU Cottbus, Diss., 2003
- [232] ALTIERI, S. ; TJENG, L.H. ; SAWATZKY, G.A.: Electronic structure and chemical reactivity of oxide-metal interfaces: MgO(100)/Ag(100). In: *Physical Review B* 61 (2000), Nr. 24, S. 16948–16955
- [233] CHANG, J.F. ; LIN, W.C. ; HON, M.H.: Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films. In: *Applied Surface Science* 183 (2001), S. 18–23
- [234] GOLOVANOV, V. ; MÄKI-JASKARI, Matti A. ; RANTALA, Tapio T. ; KOROTCENKOV, G. ; BRINZARI, V. ; CORNET, A. ; MORANTE, J.: Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis. In: *Sensors and Actuators B* 106 (2005), S. 563–571
- [235] CHEN, M. ; WANG, X. ; YU, Y. H. ; PEI, Z. L. ; BAI, X. D. ; SUN, C. ; HUANG, R. F. ; WEN, L. S.: X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. In: *Applied Surface Science* 158 (2000), Nr. 1-2, S. 134–140
- [236] CHEN, M. ; PEI, Z. L. ; SUN, C. ; WEN, L. S. ; WANG, X.: Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films. In: *Journal of Crystal Growth* 220 (2000), Nr. 3, S. 254–262
- [237] HAMMER, G.E. ; SHEMENSKI, R.M.: The oxidation of zinc in air studied by XPS and AES. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 1 (1983), Nr. 2, S. 1026
- [238] STUCKI, F. ; BRUESCH, P. ; GREUTER, F.: Electron Spectroscopic Studies of Electrically Active Grain-Boundaries in ZnO. In: *Surface Science* 189 (1987), S. 294–299
- [239] HENRION, O. ; LOHER, T. ; KLEIN, A. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W.: Low temperature adsorption of water on cleaved GaAs(110) surfaces. In: *Surface Science* 366 (1996), Nr. 1, S. L685–L688
- [240] HENRION, O. ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: Water adsorption on UHV cleaved InP(110) surfaces. In: *Surface Science Letters* 457 (2000), S. L337–L341
- [241] LAU, C. L. ; WERTHEIM, G. K.: Oxidation of Tin - Esca Study. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 15 (1978), Nr. 2, S. 622–624
- [242] THEMLIN, J. M. ; CHTAIB, M. ; HENRARD, L. ; LAMBIN, P. ; DARVILLE, J. ; GILLES, J. M.: Characterization of Tin Oxides by X-Ray-Photoemission Spectroscopy. In: *Physical Review B* 46 (1992), Nr. 4, S. 2460–2466
- [243] MOORMANN, H. ; KOHL, D. ; HEILAND, G.: Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces. In: *Surface Science* 80 (1979), S. 261–264
- [244] JACOBI, K. ; ZWICKER, G. ; GUTMANN, A.: Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces. In: *Surface Science* 141 (1984), S. 109–125
- [245] RANKE, W.: Ultraviolet photoelectron spectroscopy investigation of electron affinity and polarity on a cylindrical GaAs single crystal. In: *Physical Review B* 27 (1983), Nr. 12, S. 7807–7810
- [246] SIEPCHEN, Bastian ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: Interface formation in CdTe solar cells: Nucleation of CdTe on CdS(0001) and (10-10). In: *Physica Status Solidi (RRL)* 2 (2008), Nr. 4, S. 169–171

- [247] LUSCHITZ, J. ; LAKUS-WOLLNY, K. ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), S. 5814–5818
- [248] LUSCHITZ, J. ; SIEPCHEN, B. ; SCHAFFNER, J. ; LAKUS-WOLLNY, K. ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: CdTe solar cells: nucleation, structure and performance. In: *33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. San Diego, CA, 2008
- [249] BERRY, F. J.: Tin - Antimony Oxide Catalysts. In: *Advances in Catalysis* 30 (1981), S. 97–131
- [250] BALLARINI, N. ; CAVANI, F. ; DI MEMMO, S. ; ZAPPOLI, F. ; MARION, P.: The role of Sb and Nb in rutile-type Sn/V/Nb/Sb mixed oxides, catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile. In: *Catalysis Today* 141 (2009), Nr. 3-4, S. 264–270
- [251] BRUNEAUX, J. ; CACHET, H. ; FROMENT, M. ; MESSAD, A.: Correlation between Structural and Electrical-Properties of Sprayed Tin Oxide-Films with and without Fluorine Doping. In: *Thin Solid Films* 197 (1991), Nr. 1-2, S. 129–142
- [252] ISLAM, M. N. ; HAKIM, M. O.: Postdeposition Heat-Treatment of Polycrystalline SnO₂ Thin-Films Prepared by the Pyrosol Process. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 19 (1986), Nr. 4, S. 615–621
- [253] MAIER, J. ; JAMNIK, J. ; LEONHARDT, M.: Kinetics of oxygen stoichiometry changes. In: *Solid State Ionics* 129 (2000), Nr. 1-4, S. 25–32
- [254] JAMNIK, J. ; KAMP, B. ; MERKLE, R. ; MAIER, J.: Space charge influenced oxygen incorporation in oxides: in how far does it contribute to the drift of Taguchi sensors? In: *Solid State Ionics* 150 (2002), S. 157–166
- [255] RANTALA, T. S. ; LANTTO, V. ; RANTALA, T. T.: Rate-Equation Simulation of the Height of Schottky Barriers at the Surface of Oxidic Semiconductors. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 13 (1993), Nr. 1-3, S. 234–237
- [256] ADLER, S. B. ; CHEN, X. Y. ; WILSON, J. R.: Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces. In: *Journal of Catalysis* 245 (2007), Nr. 1, S. 91–109
- [257] PULKKINEN, U. ; RANTALA, T. T. ; RANTALA, T. S. ; LANTTO, V.: Kinetic Monte Carlo simulation of oxygen exchange of SnO₂ surface. In: *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 166 (2001), Nr. 1, S. 15–21
- [258] LANTTO, V. ; RANTALA, T. T. ; RANTALA, T. S.: Atomistic understanding of semiconductor gas sensors. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 10-11, S. 1961–1965
- [259] GARDNER, J. W.: A Nonlinear Diffusion-Reaction Model of Electrical-Conduction in Semiconductor Gas Sensors. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 1 (1990), Nr. 1-6, S. 166–170
- [260] SCHIERBAUM, K.D. ; WIEMHÖFER, H.D. ; GÖPEL, W.: Defect structure and sensing mechanism of SnO₂ gas sensors: comparative electrical and spectroscopic studies. In: *Solid State Ionics* 28-30 (1988), S. 1631–1636
- [261] GÖPEL, W. ; SCHIERBAUM, K.D.: SnO₂ sensors: current status and future prospects. In: *Sensors and Actuators B* 26-27 (1995), S. 1–12
- [262] MAIER, J.: Mass-Transport in the Presence of Internal Defect Reactions - Concept of Conservative Ensembles .3. Trapping Effect of Dopants on Chemical Diffusion. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 5, S. 1223–1227
- [263] ALLNATT, A. R. ; LIDIARD, A. B.: *Atomic Transport in Solids*. Cambridge : Cambridge University Press, 1993

- [264] FRYBERGER, T. B. ; SEMANCIK, S.: Conductance Response of Pd/SnO₂ (110) Model Gas Sensors to H₂ and O₂. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 2 (1990), Nr. 4, S. 305–309
- [265] YAMAZOE, N. ; FUCHIGAMI, J. ; KISHIKAWA, M. ; SEIYAMA, T.: Interactions of Tin Oxide Surface with O₂, H₂O and H₂. In: *Surface Science* 86 (1979), Nr. Jul, S. 335–344
- [266] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 65. Boca Raton : CRC Press, Inc., 1985
- [267] BARIN, Ihsan ; KNACKE, Ottmar: *Thermodynamical properties of inorganic substances*. Berlin : Springer, 1973
- [268] HOFFMAN, D.M. ; SINGH, B. ; THOMAS, J.H.: *Handbook of Vacuum Science and Technology*. 1. Boston : Academic Press, 1998
- [269] SINGH, A. K. ; JANOTTI, A. ; SCHEFFLER, M. ; WALLE, C. G. d.: Sources of electrical conductivity in SnO₂. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), Nr. 5, S. 055502
- [270] SCHAFRANEK, R.: (unveröffentlicht)
- [271] WACHAU, A.: *unveröffentlichte Arbeiten zur Terminierung von In₂O₃ Oberflächen*
- [272] GERCHER, V. A. ; COX, D. F. ; THEMLIN, J. M.: Oxygen-Vacancy-Controlled Chemistry on a Metal-Oxide Surface - Methanol Dissociation and Oxidation on SnO₂(110). In: *Surface Science* 306 (1994), Nr. 3, S. 279–293
- [273] GERCHER, V. A. ; COX, D. F.: Formic-Acid Decomposition on SnO₂(110). In: *Surface Science* 312 (1994), Nr. 1-2, S. 106–114
- [274] GERCHER, V. A. ; COX, D. F.: Water-Adsorption on Stoichiometric and Defective SnO₂(110) Surfaces. In: *Surface Science* 322 (1995), Nr. 1-3, S. 177–184
- [275] ABEE, M. W. ; COX, D. F.: NH₃ chemisorption on stoichiometric and oxygen-deficient SnO₂(110) surfaces. In: *Surface Science* 520 (2002), Nr. 1-2, S. 65–77
- [276] ABEE, M. W. ; COX, D. F.: BF₃ adsorption on stoichiometric and oxygen-deficient SnO₂(110) surfaces. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Nr. 8, S. 1814–1820
- [277] MAKI-JASKARI, M. A. ; RANTALA, T. T. ; GOLOVANOV, V. V.: Computational study of charge accumulation at SnO₂(110) surface. In: *Surface Science* 577 (2005), Nr. 2-3, S. 127–138
- [278] SLATER, B. ; CATLOW, C. R. A. ; WILLIAMS, D. E. ; STONEHAM, A. M.: Dissociation of O₂ on the reduced SnO₂ (110) surface. In: *Chemical Communications* (2000), Nr. 14, S. 1235–1236
- [279] OVIEDO, J. ; GILLAN, M. J.: First-principles study of the interaction of oxygen with the SnO₂(110) surface. In: *Surface Science* 490 (2001), Nr. 3, S. 221–236
- [280] GEISTLINGER, H.: Chemisorption Effects on the Thin-Film Conductivity. In: *Surface Science* 277 (1992), Nr. 3, S. 429–441
- [281] GEISTLINGER, H.: Electron Theory of Thin-Film Gas Sensors. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 17 (1993), Nr. 1, S. 47–60
- [282] CATLOW, Barker C.M. Bell-R.G. Bromley S.T. Coombes D.S. Cora F. French S. Slater B. Sokol A.A. Whitmore L. Woodley S. C.R.A.: Computer Modelling of Catalysts and Catalysis. In: E.G. DEROUANE, A. Corma F.R. R. F. Lemos L. F. Lemos (Hrsg.): *Combinatorial Catalysis and High Throughput Catalyst Design and Testing* Bd. 560. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2000, S. 3–60
- [283] YAMAGUCHI, Y. ; NAGASAWA, Y. ; MURAKAMI, A. ; TABATA, K.: Stability of oxygen anions and hydrogen abstraction from methane on reduced SnO₂ (110)

- surface. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 69 (1998), Nr. 5, S. 669–678
- [284] MAITI, A. ; RODRIGUEZ, J. A. ; LAW, M. ; KUNG, P. ; MCKINNEY, J. R. ; YANG, P. D.: SnO₂ nanoribbons as NO₂ sensors: Insights from first principles calculations. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 8, S. 1025–1028
- [285] CHANG, S. C.: Oxygen-Chemisorption on Tin Oxide - Correlation between Electrical-Conductivity and Electron-Paramagnetic-Res Measurements. In: *Journal of Vacuum Science & Technology* 17 (1980), Nr. 1, S. 366–369
- [286] GÖPEL, W. ; SCHIERBAUM, K.D. ; WIEMHÖFER, H.D. ; MAIER, J.: Defect chemistry of tin(IV)-oxide in bulk and boundary layers. In: *Solid State Ionics* 32/33 (1989), S. 440–443
- [287] GURLO, A. ; RIEDEL, R.: In situ and operando spectroscopy for assessing mechanisms of gas sensing. In: *Angewandte Chemie-International Edition* 46 (2007), Nr. 21, S. 3826–3848
- [288] KOHL, D.: Surface Processes in the Detection of Reducing Gases with SnO₂-Based Devices. In: *Sensors and Actuators* 18 (1989), Nr. 1, S. 71–113
- [289] KOHL, Dieter: Function and applications of gas sensors. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 34 (2001), Nr. 19, S. R125–R149
- [290] BATZILL, M. ; CHAKA, A. M. ; DIEBOLD, U.: Surface oxygen chemistry of a gas-sensing material: SnO₂(101). In: *Europhysics Letters* 65 (2004), Nr. 1, S. 61–67
- [291] OVIEDO, J. ; GILLAN, M. J.: The energetics and structure of oxygen vacancies on the SnO₂(110) surface. In: *Surface Science* 467 (2000), Nr. 1-3, S. 35–48
- [292] MUNNIX, S. ; SCHMEITS, M.: Electronic-Structure of Point-Defects on Oxide Surfaces. In: *Physical Review B* 33 (1986), Nr. 6, S. 4136–4144
- [293] MUNNIX, S. ; SCHMEITS, M.: Electronic-Structure of Oxygen Vacancies on TiO₂(110) and SnO₂(110) Surfaces. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* 5 (1987), Nr. 4, S. 910–913
- [294] LOUIE, S.G. ; CHELIKOWSKY, J.R. ; COHEN, M.L.: Ionicity and the theory of Schottky barriers. In: *Physical Review B* 15 (1977), Nr. 4, S. 2154–2162
- [295] TERSOFF, J.: Schottky barrier heights and the continuum of gap states. In: *Physical Review Letters* 52 (1984), Nr. 6, S. 465–468
- [296] KLEIN, A. ; SÄUBERLICH, F. ; SPÄTH, B. ; SCHULMEYER, T. ; KRAFT, D.: Non-stoichiometry and electronic properties of interfaces. In: *Journal of Materials Science* 42 (2007), Nr. 6, S. 1890–1900
- [297] KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: Fermi-level dependent defect formation in Cu-chalcopyrite semiconductors. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 16, S. 2283–2285
- [298] BRILLSON, L. J. ; MOSBACKER, H. L. ; HETZER, M. J. ; STRZHEMECHNY, Y. ; JESSEN, G. H. ; LOOK, D. C. ; CANTWELL, G. ; ZHANG, J. ; SONG, J. J.: Dominant effect of near-interface native point defects on ZnO Schottky barriers. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 102116
- [299] MOSBACKER, H. L. ; STRZHEMECHNY, Y. M. ; WHITE, B. D. ; SMITH, P. E. ; LOOK, D. C. ; REYNOLDS, D. C. ; LITTON, C. W. ; BRILLSON, L. J.: Role of near-surface states in ohmic-Schottky conversion of Au contacts to ZnO. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), S. 012102
- [300] SPICER, W.E. ; CHYE, P.W. ; SKEATH, P.R. ; SU, C.Y. ; LINDAU, I.: New and unified model for Schottky barrier and III-V insulator interface states formation. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 (1979), Nr. 5, S. 1422–1433

- [301] SPICER, W. E. ; LILIENTHAL-WEBER, Z. ; WEBER, E. ; NEWMAN, N. ; KENDELWICZ, T. ; CAO, R. ; MCCANTS, C. ; MAHOWALD, R. ; MIYANO, K. ; LINDAU, I.: The advanced unified defect model for Schottky barrier formation. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 6 (1988), Nr. 4, S. 1245–1251
- [302] WALUKIEWICZ, W.: Fermi level dependent native defect formation: Consequences for metal-semiconductor and semiconductor-semiconductor interfaces. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 6 (1988), Nr. 4, S. 1257–1262
- [303] WEIMAR, U. ; GÖPEL, W.: Ac Measurements on Tin Oxide Sensors to Improve Selectivities and Sensitivities. In: *Sensors and Actuators B-Chemical* 26 (1995), Nr. 1-3, S. 13–18
- [304] Conference Records of the International Conference on Physics and Chemistry of Semiconductor Interfaces (PCSI). (unveröffentlicht)
- [305] *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Vers. 1.1.* 2000
- [306] CHEN, F. ; SCHAFRANEK, R. ; WU, W. ; KLEIN, A.: Formation and Modification of Schottky Barriers at the PZT/Pt Interface. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 42 (2009), Nr. 21, S. 215302
- [307] KLEIN, A. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W. ; CHASSÉ, T. ; HORN, K. ; LUX-STEINER, M.C. ; BUCHER, E.: Interface reaction of Pt on p-WSe₂(0001) surfaces. In: *Surface Science Letters* 264 (1992), S. L193–L199
- [308] ALONSO, M. ; CIMINO, R. ; HORN, K.: Surface photovoltage effects in photoemission from metal-GaP(110) interfaces: Importance for band bending evaluation. In: *Physical Review Letters* 64 (1990), S. 1947
- [309] HECHT, M.H.: Role of photocurrent in low-temperature photoemission studies of Schottky barrier formation. In: *Physical Review B* 41 (1990), Nr. 11, S. 7918–7921
- [310] SCHLAF, R. ; KLEIN, A. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W.: Laterally inhomogeneous surface potential distribution and photovoltage at clustered In/WSe₂(0001) interfaces. In: *Physical Review B* 48 (1993), Nr. 19, S. 14242–14252
- [311] KLEIN, A. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W. ; LUX-STEINER, M.C. ; BUCHER, E.: A photoemission study of the barrier and transport properties of the interfaces of Au and Cu with WSe₂(0001)-surfaces. In: *Surface Science* 321 (1994), S. 19–31
- [312] WERTHEIM, G. K.: Core-Electron Binding-Energies in Free and Supported Metal-Clusters. In: *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter* 66 (1987), Nr. 1, S. 53–63
- [313] PARMIGIANI, F. ; KAY, E. ; BAGUS, P.S.: Anomalous oxidation of platinum clusters studied by X-Ray photoelectron spectroscopy. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 50 (1990), S. 39–46
- [314] ROTERMUND, H. H. ; JAKUBITH, S. ; VONOERTZEN, A. ; ERTL, G.: Imaging of Spatial Pattern-Formation in an Oscillatory Surface-Reaction by Scanning Photoemission Microscopy. In: *Journal of Chemical Physics* 91 (1989), Nr. 8, S. 4942–4948
- [315] BURGELMAN, M. ; NOLLET, P. ; DEGRAVE, S.: Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. In: *Thin Solid Films* 361 (2000), S. 527–532
- [316] BURGELMAN, M. ; NIEMEGEREERS, A.: Calculation of CIS and CdTe module efficiencies. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 51 (1998), Nr. 2, S. 129–143
- [317] BURGELMAN, M. ; VERSCHRAEGEN, J. ; DEGRAVE, S. ; NOLLET, P.: Modeling thin-film PV devices. In: *Progress in Photovoltaics* 12 (2004), Nr. 2-3, S. 143–153
- [318] ROTERMUND, H. H. ; LAUTERBACH, J. ; HAAS, G.: The Formation of Subsurface Oxygen on Pt(100). In: *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 57 (1993), Nr. 6, S. 507–511

- [319] MCGILP, J. F.: On predicting the chemical reactivity of metal-semiconductor interfaces. In: *Journal of Physics C* 17 (1984), S. 2249–2254
- [320] NIESSEN, A.K. ; DEBOER, F.R. ; BOOM, R. ; DECHATEL, P.F. ; MATTENS, W.C.M. ; MIEDEMA, A.R.: Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. In: *CALPHAD* 7 (1983), Nr. 1, S. 51–70
- [321] WAGMAN, D. D. ; EVANS, W. H. ; PARKER, V. B. ; SCHUMM, R. H. ; HALOW, I. ; BAILEY, S. M. ; CHURNEY, K. L. ; NUTTALL, R. L.: The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties - Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in Si Units. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 11 (1982), Nr. 2, S. 1–407
- [322] MURKEN, G. ; TROMEL, M.: Tin Oxide Sn₂O₃, Which Is Formed by Disproportionation of SnO. In: *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* 397 (1973), Nr. 2, S. 117–126
- [323] LAWSON, F.: Tin Oxide-Sn₃O₄. In: *Nature* 215 (1967), Nr. 5104, S. 955
- [324] YANG, L. Z. ; SUI, Z. T. ; WANG, C. Z.: A Thermodynamic Study of Tin Oxides by Coulometric Titration. In: *Journal of Solid State Chemistry* 113 (1994), Nr. 2, S. 221–224
- [325] COUCHMAN, P. R. ; JESSER, W. A.: Thermodynamic Theory of Size Dependence of Melting Temperature in Metals. In: *Nature* 269 (1977), Nr. 5628, S. 481–483
- [326] VOLOKITIN, Y. ; SINZIG, J. ; DEJONGH, L. J. ; SCHMID, G. ; VARGAFTIK, M. N. ; MOISEEV, I. I.: Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles. In: *Nature* 384 (1996), Nr. 6610, S. 621–623
- [327] GIEBULTOWICZ, T.: Nanothermodynamics - Breathing life into an old model. In: *Nature* 408 (2000), Nr. 6810, S. 299–301
- [328] SCHMID, A. K. ; BARTELT, N. C. ; HWANG, R. Q.: Alloying at surfaces by the migration of reactive two-dimensional islands. In: *Science* 290 (2000), Nr. 5496, S. 1561–1564
- [329] MAIER, J.: Thermodynamics of Nanosystems with a Special View to Charge Carriers. In: *Advanced Materials* 21 (2009), Nr. 25-26, S. 2571–2585
- [330] HILL, T. L. ; CHAMBERLIN, R. V.: Extension of the thermodynamics of small systems to open metastable states: An example. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 95 (1998), Nr. 22, S. 12779–12782
- [331] HILL, T. L.: Perspective: Nanothermodynamics. In: *Nano Letters* 1 (2001), Nr. 3, S. 111–112
- [332] ABE, S. ; RAJAGOPAL, A. K.: Scaling relations in equilibrium nonextensive thermostatics. In: *Physics Letters A* 337 (2005), Nr. 4-6, S. 292–295
- [333] HILL, T. L.: Thermodynamics of Small Systems. In: *Journal of Chemical Physics* 36 (1962), Nr. 12, S. 3182
- [334] WILLIAMS, E. D. ; BARTELT, N. C.: Thermodynamics of Surface-Morphology. In: *Science* 251 (1991), Nr. 4992, S. 393–400
- [335] SCHAUB, R. ; WAHLSTROM, E. ; RONNAU, A. ; LAEGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; BESENBACHER, F.: Oxygen-mediated diffusion of oxygen vacancies on the TiO₂(110) surface. In: *Science* 299 (2003), Nr. 5605, S. 377–379
- [336] SCRIVEN, L. E. ; STERNLING, C. V.: Marangoni Effects. In: *Nature* 187 (1960), Nr. 4733, S. 186–188

- [337] WAHLSTROM, E. ; VESTERGAARD, E. K. ; SCHAUB, R. ; RONNAU, A. ; VESTERGAARD, M. ; LAEGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; BESENBACHER, F.: Electron transfer-induced dynamics of oxygen molecules on the TiO₂(110) surface. In: *Science* 303 (2004), Nr. 5657, S. 511–513
- [338] SCHMIEDL, R. ; DEMUTH, V. ; LAHNOR, P. ; GODEHARDT, H. ; BODSCHWINNA, Y. ; HARDER, C. ; HAMMER, L. ; STRUNK, H. P. ; SCHULZ, M. ; HEINZ, K.: Oxygen diffusion through thin Pt films on Si(100). In: *Applied Physics A-Materials Science & Processing* 62 (1996), Nr. 3, S. 223–230
- [339] VELHO, L. R. ; BARTLETT, R. W.: Diffusion of Oxygen in Platinum and Platinum-Nickel Alloys. In: *Journal of Metals* 22 (1970), Nr. 12, S. A54
- [340] STUMPF, R. ; LIU, C. L. ; TRACY, C.: Retardation of O diffusion through polycrystalline Pt by Be doping. In: *Physical Review B* 59 (1999), Nr. 24, S. 16047–16052
- [341] YAMAMOTO, N. ; TONOMURA, S. ; MATSUOKA, T. ; TSUBOMURA, H.: Study on a Palladium-Titanium Oxide Schottky Diode as a Detector for Gaseous Components. In: *Surface Science* 92 (1980), Nr. 2-3, S. 400–406
- [342] CAVICCHI, R. ; SEMANCIK, S.: Reactivity of Pd and Sn Adsorbates on Plasma and Thermally Oxidized SnO₂(110). In: *Surface Science* 257 (1991), Nr. 1-3, S. 70–78
- [343] CAVICCHI, R. ; SUKHAREV, V. ; SEMANCIK, S.: Time-dependent conductance of Pd-dosed SnO₂ (110). In: *Surface Science* 418 (1998), Nr. 3, S. L81–L88
- [344] KLEIN, A. ; LEHMANN, J. ; PETTENKOFER, C. ; JAEGERMANN, W. ; LUX-STEINER, M.C. ; BUCHER, E.: Schottky barriers on layered semiconductors: a comparison between van der Waals and non van der Waals faces. In: *Applied Surface Science* 70/71 (1993), S. 470–471
- [345] TUNG, R.T.: Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. In: *Physical Review B* 45 (1992), Nr. 23, S. 13509–13523
- [346] KLEIN, A. ; KÖRBER, C. ; WACHAU, A. ; SCHAFRANECK, R. ; GASSENBAUER, Y. ; RAO, G.V.: Surface Properties of Polycrystalline Transparent Conducting Oxides. In: *Proceedings of the MRS Fall Meeting 2008* (angenommen)

Abbildungsverzeichnis

2.1.	μO vs. pO_2	9
2.2.	ΔH_f vs. E_F für Donator-Defekt	10
2.3.	ΔH_f vs. E_F für ZnO:Al	11
2.4.	Atomare Diffusionsprozesse	13
2.5.	Gradient im chemischen Potential	17
3.1.	Oberflächenpotentiale	22
3.2.	Grenzflächendipol	23
3.3.	Schottky-Kontakt	24
3.4.	Schottky-Modell	25
3.5.	Halbleiter mit Oberflächenzuständen	26
3.6.	Modell von Cowley und Sze	27
3.7.	Sensor-Design	29
3.8.	Sensor-Ersatzschaltbild	30
3.9.	Wirkungsweise verschiedener Additive	31
3.10.	<i>Chemical and electronic sensitization</i>	32
3.11.	Elementarprozesse der Oberflächenreaktion	33
4.1.	Kristallstruktur von SnO_2	35
4.2.	Bandstruktur von SnO_2	36
4.3.	Elektrische Gleichgewichts-Leitfähigkeit von SnO_2 Einkristallen	38
4.4.	ΔH_f vs. E_F in SnO_2	39
4.5.	ISS an SnO_2 Oberflächen	41
4.6.	UP-Spektren von SnO_2 Oberflächen	42
4.7.	SnO_2 (110) Oberfläche	43
4.8.	CVD Reaktor	44
4.9.	Spray-Pyrolyse	45
4.10.	T und σ von SnO_2 Schichten	47
5.1.	Magnetron	50
5.2.	Stoßquerschnitt von Elektronen mit Ar	51
5.3.	Potentialverlauf Magnetron-Kathodenzerstäubung	52

5.4.	Partikelbeschuss von Oberflächen	53
5.5.	Einfluss pO_2 bei Kathodenzerstäubung	55
5.6.	pO_2^{eff} bei Kathodenzerstäubung	56
5.7.	Energieschema der PES	58
5.8.	Freie Weglänge von PE	61
5.9.	Bestimmung der Barriere mit PES	64
5.10.	Energiediagramm Schottky-Kontakt	65
5.11.	Brouwer-Diagramme ITO	70
5.12.	Konzentrationsstiefenprofile für 1D-Grenzfall	73
5.13.	Norm. Leitfähigkeitsänderung für ITO Schicht	74
5.14.	Chem. Diffusionskoeff. verschiedener TCOs	75
6.1.	DAISY-MAT	78
6.2.	Oxid II	80
6.3.	ISS	82
6.4.	Schattenmaske für van-der-Pauw-Geometrie	84
6.5.	elektrischer Relaxationsaufbau	85
6.6.	Probenhalter für el. Relaxationsmessung	86
6.7.	Relaxationsmessung in UHV-Kammer	88
7.1.	σ vs. xO_2 von SnO_2 und $SnO_2:Sb$ Dünnschichten	92
7.2.	Transmissionsspektren von SnO_2 und $SnO_2:Sb$	93
7.3.	Ermittlung der optischen Bandlücke von SnO_2 und $SnO_2:Sb$	94
7.4.	$SnO_2:Sb$ Röntgendiffraktogramme	97
7.5.	Oberflächenenergien von SnO_2 vs. $\mu(O)$	98
7.6.	Topographie von SnO_2 Schichten	100
7.7.	XP-Übersichtsspektren von SnO_2 und $SnO_2:Sb$	103
7.8.	XP-Rumpfniveau- und VB-Emissionen von SnO_2 und $SnO_2:Sb$. .	104
7.9.	UP-Spektren von $SnO_2:Sb$	106
7.10.	O 1s Differenzspektren von SnO_2 und $SnO_2:Sb$	108
7.11.	Anteil der Zweitkomponente in O 1s Emissionen vs. xO_2	109
7.12.	Oberflächenzusammensetzung von SnO_2 und $SnO_2:Sb$ vs. xO_2 . .	112
7.13.	Verlauf der Oberflächenpotentiale mit xO_2	113
7.14.	Hochdruck-PES: Verlauf C 1s Intensität	118
7.15.	KE(Sn 4d) im Verlauf der Reduktion von SnO_2	119
7.16.	KE(Sn 4d) im Verlauf der Oxidation von SnO_2	120
7.17.	KE(Sn 4d) und E_F-E_{VBM} von SnO_2 während Hochdruck-PES . . .	121
7.18.	KE(Sn 4d) im Verlauf der Oxidation von SnO_2	122

7.19.	VB Emissionen in verschiedenen Gasatmosphären	123
7.20.	Temperaturabhängigkeit von E_g und E_{VBM} von SnO_2	124
7.21.	Austrittsarbeit gegen Fermi-niveau	126
7.22.	Schematische Darstellung von SnO_2 Oberflächen	128
7.23.	Kompensation in SnO_2	130
7.24.	Leitfähigkeit vs. Fermi-niveau-Position	131
7.25.	Energiediagramme von SnO_2 und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschichten	132
8.1.	Aufheizen von SnO_2 in Argon	137
8.2.	Temperaturabhängigkeit μ und n von SnO_2	138
8.3.	Relaxation von SnO_2 nach Änderung des $p\text{O}_2$	141
8.4.	<i>In situ</i> Relaxation von SnO_2 in Depositions-Kammer	143
8.5.	Leitfähigkeits-Relaxation von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ nach Änderung des $p\text{O}_2$	147
8.6.	σ - und Q -Relaxation von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ nach Änderung des $p\text{O}_2$	148
8.7.	Brouwer-Diagramme einer $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Dünnschicht	149
8.8.	Schematischer Bandverlaufs in polykristallinem $\text{SnO}_2\text{:Sb}$	150
8.9.	Chem. Diffusionskoeff. aus el. Leitfähigkeit von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$	152
8.10.	Ladungstransfer SnO_2 Adsorbat	154
8.11.	Aufheizen von SnO_2 und $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	157
8.12.	Relaxationskurve $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	159
8.13.	Richardson-Ellingham-Diagramm für In_2O_3	160
8.14.	AFM Aufnahmen von $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	163
8.15.	Brouwer-Diagramm $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	164
8.16.	Relaxationskurve $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	165
8.17.	Chem. Diffusionskoeff. aus el. Leitfähigkeit von $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$	166
8.18.	Chem. Diffusionskoeff. und mittlere Relaxationszeit von SnO_2	167
8.19.	Konzentrationsprofile bei Diffusions- bzw. Austauschkontrolle	169
8.20.	Relaxation von SnO_2 und $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$, schematisch	171
9.1.	Energiediagramme Oberfläche vs. Volumen SnO_2	177
9.2.	Dissoziation von O_2 auf SnO_2 (110)	179
9.3.	Modell für Sauerstoffeinbau	181
9.4.	ΔH_f vs. E_F von V_O und $V_O^{\bullet\bullet}$	183
10.1.	Übersichtsspektren SnO_2/Pt während Grenzflächenbildung	190
10.2.	Depositionsrate von Pt auf SnO_2	191
10.3.	Detailspektren von SnO_2/Pt während Grenzflächenbildung	192
10.4.	VBM von SnO_2 während Pt Deposition	194
10.5.	Detailspektren von SnO_2/Pt nach Tempern	195

10.6.	AFM Aufnahmen von SnO_2 und SnO_2/Pt	196
10.7.	Oxidation von Pt	197
10.8.	UP Spektren SnO_2/Pt während <i>in situ annealing</i>	199
10.9.	Berechnete j-U-Kennlinien des $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{Pt}$ Kontakts	200
10.10.	El. 2- und 4-Punkt-Messungen des $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{Pt}$ Kontakts	201
10.11.	Gemessene U-I-Kennlinien der $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{Pt}$ Kontaktabfolge	202
10.12.	Inselbildung von Pt auf SnO_2	203
10.13.	Übersichtsspektren SnO_2/Pt	204
10.14.	Sn $3d_{5/2}$ von SnO_2/Pt	206
10.15.	Pt 4f und O 1s Spektren während Ox. von SnO_2/Pt bei 100°C	207
10.16.	Pt 4f Differenzspektrum von SnO_2/Pt bei 100°C	208
10.17.	Intensitätsverhältnis Sn $3d_{5/2}$ zu Pt $4f_{7/2}$	209
10.18.	Bindungsenergie Sn $3d_{5/2}$ während Red./Ox. von SnO_2/Pt	210
10.19.	Druckabhängigkeit der Sn $3d_{5/2}$ Bindungsenergie	211
10.20.	pO_2 gegen $\text{pH}_2/\text{pH}_2\text{O}$	216
10.21.	Erklärungsmodell für niedriges μ_{O}	217
10.22.	Modell der SnO_2/Pt Grenzfläche	221
10.23.	2D Darstellung der SnO_2/Pt Bandanpassung	223
10.24.	Pt als elektronischer Sensitizer	225
11.1.	Oberflächenpotentiale der Basis-TCOs	230

Danke

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen meinen tiefen Dank aussprechen, die mich während meiner Promotion und der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben:

Meinem Doktorvater und Mentor **Apl. Prof. Dr. Andreas Klein** für die exzellente Betreuung während meiner Promotion und schon davor, die nicht immer nur fachlicher Natur war. Seine unerschütterliche Leidenschaft für die Wissenschaft ist mir ein großer Ansporn. Vielen Dank auch für die schöne Zeit abseits der Forschung und Arbeit.

Meinem Ph.D.-Mitstreiter im Materials World Network Programm **Dr. Steven P. Harvey**, der für mich vom Kollegen zum Freund wurde.

Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für das Vorhandensein exzellenter UHV-Systeme und die fruchtbaren Diskussionen und Ideen, sowie der gesamten **Arbeitsgruppe Oberflächenforschung** für die freundliche Arbeitsatmosphäre, Unterstützung und die nicht nachlassende Kuchen-Versorgung.

Prof. Dr. Thomas O. Mason für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe an der Northwestern University in den USA und die hilfreichen Status-Besprechungen, auch als „Ultimate Fighting Sessions“ in der **Mason-Gruppe** bekannt, der ich außerdem meinen Dank aussprechen möchte.

Prof. Dr. Wolfgang Ensinger für die Übernahme des Zweitgutachtens.

André Wachau für die unendliche Geduld beim Zusammenbauen wissenschaftlicher Gerätschaften, sowie der sehr guten Zusammenarbeit in TCO-Belangen.

Dr. Robert Schafrank, Dr. Yvonne Gassenbauer, Dr. Frank Säuberlich, Shunyi Li, Jürgen Gassmann, den HiWis Karsten Rachut, Natalie Gorczak, Johannes Türck und Verena Pfeiffer, sowie dem Rest der **Oxid-Fraktion**.

Marga Lang, der guten Seele der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung, für das Erledigen vieler mühseliger Dinge.

Péter Ágoston für die zahlreichen bereichernden Diskussionen an der Kaffeemaschine und der daraus, zusammen mit **Prof. Dr. Karsten Albe**, resultierende tolle Zusammenarbeit von Theorie und Praxis.

Dem **harten Kern** meiner ehemaligen Kommilitonen für den Austausch beim wöchentlichen Mittagessen.

Jens Suffner für die Röntgenmessungen und **Markus König** für die WIF-Messungen.

Dr. Michael Hävecker, **Raoul Blume** und **Dr. Axel Knop-Gericke**, sowie der Gruppe um **Prof. Dr. Robert Schlögl** des Fritz-Haber-Instituts für die Unterstützung bei den Experimenten mit Hochdruck-PES.

Meiner Frau **Olivia**, der besten und einzigen Ehefrau von allen, für ihre Kraft und Liebe. Du bist für mich meine Stütze, Freundin, Gefährtin und Halt. Ich liebe Dich!

Meinen Eltern **Gudrun** und **Werner Körber** sowie meiner **Familie** mit meinen **Geschwistern Rebekka** und **Simon**, die mich mein Leben lang schon unterstützen und immer für mich da sind. Mein Dank gilt auch meiner zweiten Familie, der **Familie Schneider**, **Irmgard**, **Rolf**, **Timm**, **Annika** und, als neustes Mitglied, Baby **Luis**.

Meiner dritten Familie in den USA, den **Harveys**, mit **Steven (*Lance*)** und **Anne**, sowie **Sandy**, **Paul** und **Scott**.

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die nicht namentlich genannt wurden, aber trotzdem zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Christoph Körber
Büdinger Straße 27
64289 Darmstadt

Geb. am 30.06.1981 in Groß-Umstadt

verheiratet

Schulbildung

1987–1991	Grundschule in Ueberau
1991–1993	Förderstufe der Dr.-Kurt-Schumacher-Schule in Reinheim
1993–2000	Albert-Einstein-Schule in Groß-Biebrau
2000	Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife (Abitur)

Studium

2000–2006	Studium der Materialwissenschaft an der Technische Universität Darmstadt
2002	Vordiplom
2002–2003	Auslandssemester an der TH Chalmers in Göteborg, Schweden
2005/06	Diplomarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung unter Betreuung von Priv.-Doz. Dr. A. Klein <i>Charakterisierung der Halbleiter-Heterogrenzfläche ZnO/GaAs mittels Photoelektronenspektroskopie</i>
2006	Abschluss: Diplom-Ingenieur Materialwissenschaft
2007	MaWi-Preis der TU Darmstadt für das beste Examen des Fachbereichs Materialwissenschaft der Jahrgänge SS 06 und WS 06/07

Promotion

2006–2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung bei Prof. Dr. W. Jaegermann
2006–2009	Promotion im Fachgebiet Oberflächenforschung unter Betreuung von Apl. Prof. Dr. A. Klein <i>Herstellung und Charakterisierung polykristalliner kathodenzerstäubter Zinnoxid-Dünnschichten: Volumen-, Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften</i>

03–08/2007	Forschungsaufenthalt an der Northwestern University in Evanston, USA
05–08/2008	Forschungsaufenthalt an der Northwestern University in Evanston, USA

11. März 2010

Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

Veröffentlichungen

Klein, A. ; Körber, C. ; Wachau, A. ; Säuberlich, F. ; Gassenbauer, Y. ; Schafrank, R. ; Harvey, S.P. ; Proffit, D.E. ; Mason, T.O.: Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level and Work Function. In: *Progress in Photovoltaics* (eingereicht)

Körber, C. ; Suffner, J. ; Klein, A.: Surface Energy Controlled Preferential Orientation of Thin Films. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010), Nr. 055301

Klein, A. ; Körber, C. ; Wachau, A. ; Schafrank, R. ; Gassenbauer, Y. ; Säuberlich, F. ; Rao, G. V.: Surface Properties of Polycrystalline Transparent Conducting Oxides. In: *Proceedings of the MRS Fall Meeting 2008* (2009), DOI: 10.1557/PROC-1109-B01-06

Klein, A. ; Körber, C. ; Wachau, A. ; Säuberlich, F. ; Gassenbauer, Y. ; Schafrank, R. ; Harvey, S. P. ; Mason, T. O.: Surface Potentials of Magnetron Sputtered Transparent Conducting Oxides. In: *Thin Solid Films* 518 (2009), S. 1197-1203

Piper, L. F. J. ; DeMasi, A. ; Cho, S. W. ; Smith, K. E. ; Fuchs, F. ; Bechstedt, F. ; Körber, C. ; Klein, A. ; Payne, D. J. ; Egdell, R. G.: Electronic structure of In_2O_3 from resonant x-ray emission spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 022105

Körber, C. ; Ágoston, P. ; Klein, A. : Surface and Bulk Properties of Sputter Deposited Undoped and Sb-doped SnO_2 Thin Films. In: *Sensors & Actuators B: Chemical* 139 (2009), S. 665-672

Harvey, S. P. ; Mason, T. O. ; Körber, C. ; Klein, A.: Bulk Defect Chemistry and Surface Electronic Behavior of Zn,Sn Codoped In_2O_3 Transparent Conducting Oxides. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), S. 3099-3104

Körber, C. ; Klein, A. ; Harvey, S. P. ; Mason, T. O.: Barrier heights at the SnO_2/Pt interface: In situ photoemission and electrical properties. In: *Surface Science* 602 (2008), S. 3246-3252

Harvey, S. P. ; Mason, T. O. ; Körber, C. ; Gassenbauer, Y. ; Klein, A.: Evidence for surface dipole modifications in In_2O_3 -based transparent conductors. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 252106

Harvey, S. P. ; Mason, T. O. ; Buchholz, D. B. ; Chang, R. P. H. ; Körber, C. ; Klein, A.: Carrier generation and inherent off-stoichiometry in Zn, Sn codoped

indium oxide (ZITO) bulk and thin-film specimens. In: *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008), S. 467-472

Walsh, A. ; Da Silva, J. L. F. ; Wei, S. H. ; Körber, C. ; Klein, A. ; Piper, L. F. J. ; DeMasi, A. ; Smith, K. E. ; Panaccione, G. ; Torelli, P. ; Payne, D. J. ; Bourlange, A. ; Egdell, R. G.: Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), Nr. 167402

Konferenzbeiträge

Spring Meeting of the European Materials Research Society Straßburg (Frankreich), 08.–12.06.2009

Surface and bulk properties of magnetron sputtered SnO₂ films.

C. Körber, J. Suffner, P. Ágoston und A. Klein

2nd International Symposium on Transparent Conducting Oxides Heronissos (Griechenland), 22.–26.10.2008

Chemical and Electronic Properties of the SnO₂/Pt Contact.

C. Körber, S.P. Harvey, T.O. Mason, A. Klein

Spring Meeting of the European Materials Research Society Straßburg (Frankreich), 28.05.–01.06.2007

Change of barrier height at the SnO₂/Pt contact: A possible contribution to the sensor effect?

C. Körber and A. Klein

Surface properties of TCOs: What can be learned from photoelectron spectroscopy?

A. Klein, Y. Gassenbauer, F. Säuberlich, C. Körber, G. Venkata Rao, J.A. Sans, R. Schafranek, S.P. Harvey, T.O. Mason, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl

1st International Symposium on Transparent Conducting Oxides Heronissos (Griechenland), 23.–25.10.2006

Chemistry, Fermi level pinning and transitivity of band alignments at interfaces of ZnO in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells.

F. Säuberlich, C. Körber, R.G. Venkata, A. Klein

Spring Meeting of the European Materials Research Society Straßburg (Frankreich) 31.05.–3.06.2005

Electronic properties of ZnO surfaces in dependence on the deposition conditions

F. Säuberlich, C. Körber, J.A. Sans, A. Klein

Band alignments and valence band maximum energies of ZnO and (Zn,Mg)O

G.V. Rao, F. Säuberlich, C. Körber, J.A. Sans, A. Klein

Forschungs-Verbund-Sonnenenergie-Workshop: TCO für Dünnschichtsolarzellen und andere Anwendungen III Freyburg / Unstrut, 10.–12.04.2005

In-situ-Untersuchungen an TCO-Oberflächen und -Grenzflächen

A. Klein, F. Säuberlich, R. Schafranek, C. Körber, J.A. Sans

Eidestattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Christoph Körber

Darmstadt, den 11. März 2010